



C07D

410144
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 POLIGLICIDILICOS QUE CONTIENEN N-HETEROCICLOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos compuestos poliglicidílicos que contienen N-heterociclos, a un procedimiento para prepararlos y a su empleo.

Se conocen ya compuestos heterocíclicos que contienen grupos de glicidilo; por ejemplo, por las patentes alemanas 1 932 305 y 1 932 306, lo mismo que por la patente francesa 1 394 438 y la patente suiza 345.347.

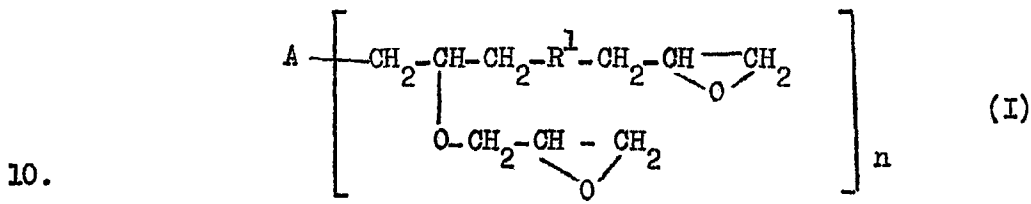
Los productos de procedimiento conocidos hasta ahora suelen plantear problemas de conservación en almacén y no son siempre fáciles de trabajar. Por lo demás, los productos

416144



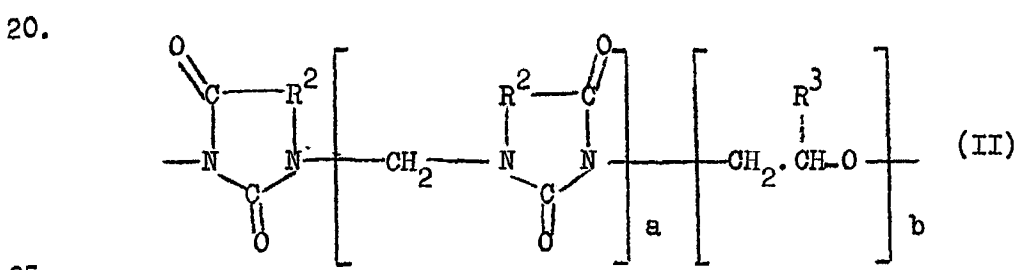
endurecidos no satisfacen con frecuencia los requisitos que se le exigen en el aspecto de las propiedades mecánicas y eléctricas.

Objeto de este invento son nuevos compuestos poliglicidílicos que contienen N-heterociclos, de la fórmula general I



en la que

- 1) \underline{n} significa 2, 3 o 4;
- 2) A representa un radical orgánico divalente, trivalente o tetravalente que contiene, o bien un anillo N-heterocíclico o cicloalifático, o bien anillos N-heterocíclicos o dos anillos fenilénicos;
- 15. y 3) R^1 denota un radical divalente de la fórmula II

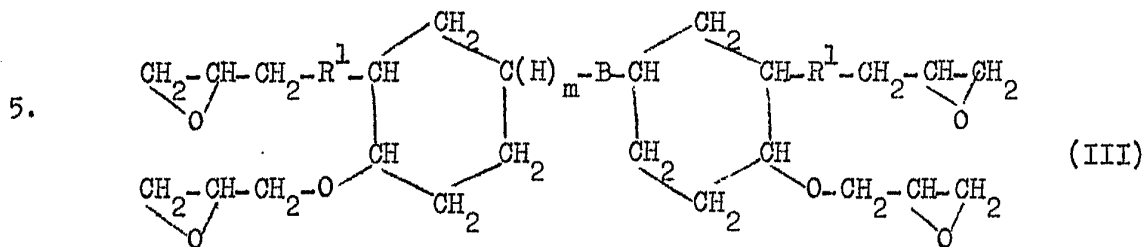


- 25. donde
- \underline{a} y \underline{b} son iguales o diferentes y significan 0 o 1;
- R^3 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico; y
- 30. R^2 significa un radical divalente desnitrogenado, necesario para completar un anillo pentagonal o hexagonal, insustituído o sustituido,



416144

o de la fórmula general III



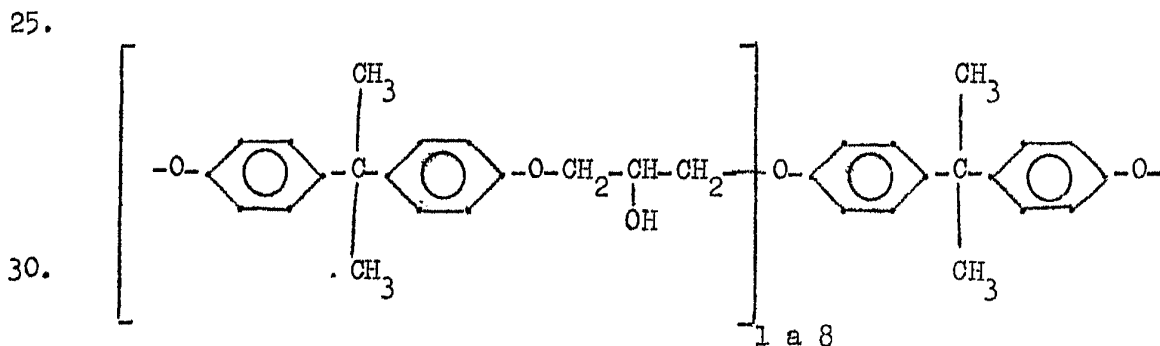
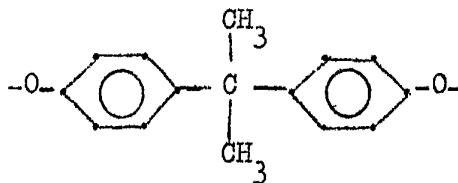
en la que

10. 1) o bien B significa el radical $-\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}-$ y \underline{m} significa el número 1, o bien B significa el radical



- 2) y \underline{m} significa 0; y R^1 tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes.

20. En la fórmula I, A puede representar uno de los grupos moleculares orgánicos siguientes:

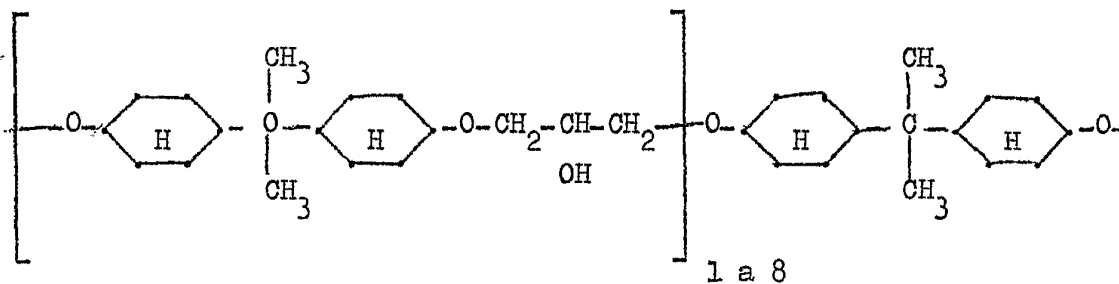
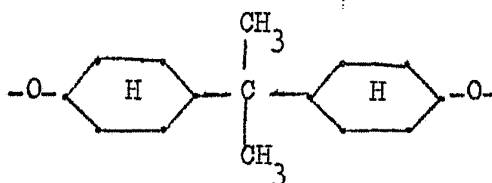


416144

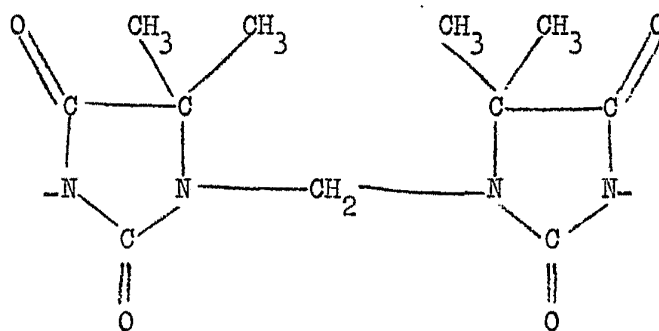
= 4 =



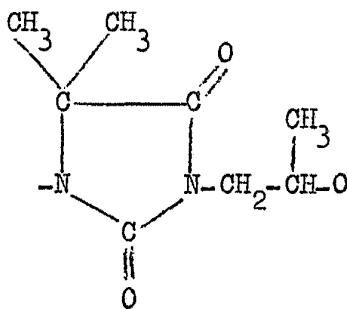
5.



10.

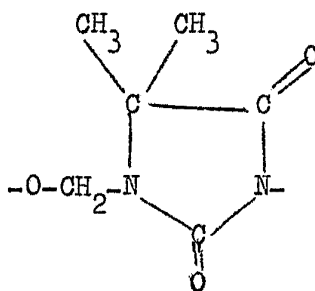


15.



20.

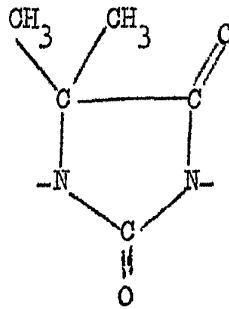
25.



30.

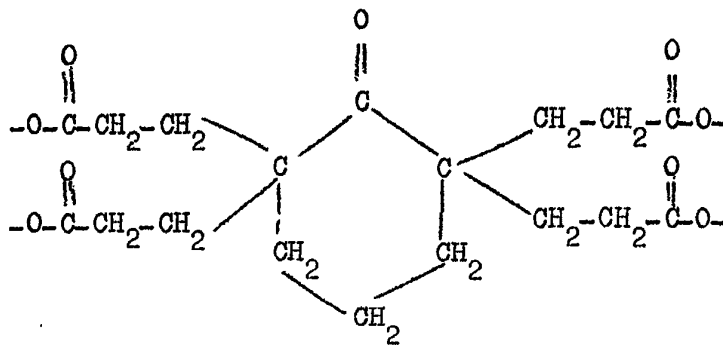


5.

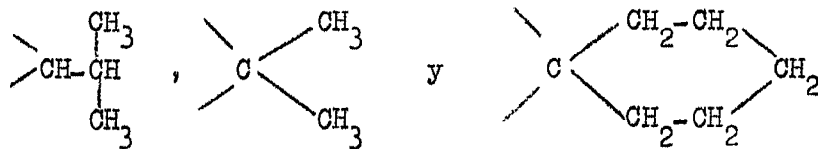


10.

15.



20. En la fórmula II, R^2 puede significar uno de los radicales



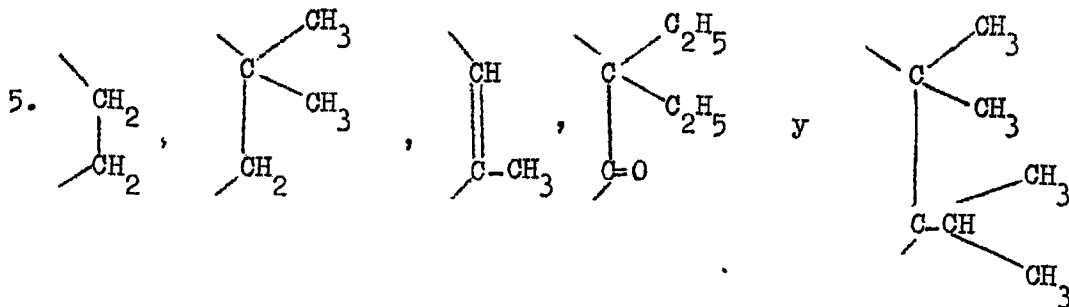
25.

En tal caso se trata, para los compuestos poliglicídicos según la fórmula I o la fórmula III, de sustancias que contienen anillos hidantoinicos.

30. R^2 puede sin embargo representar también uno de los radicales divalentes siguientes:

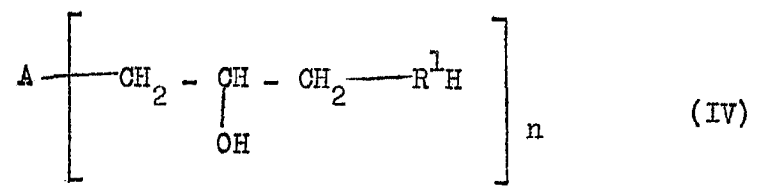
416144

= 6 =

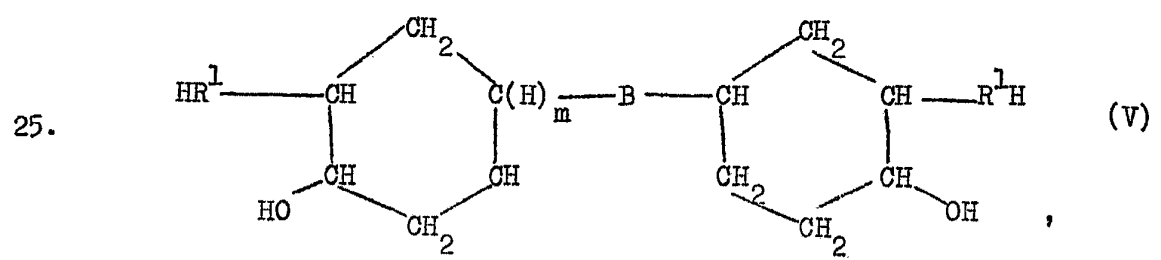


10. En tal caso se trata, para los compuestos poliglicidílicos según la fórmula I o la fórmula III, de substancias que contienen anillos derivados del uracilo o del ácido barbitúrico.

Los nuevos compuestos poliglicidílicos provistos de N-heterociclos pueden prepararse de manera elegante según este invento haciendo reaccionar compuestos de la fórmula



20. o de la fórmula V



30. donde A, R¹, B, n y m tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

con epihalogenhidrina, desdoblándose haluro de hidrógeno. En lugar de epihalogenhidrina puede utilizarse también metilepihalogenhidrina. Se obtienen entonces compuestos poliglicidílicos



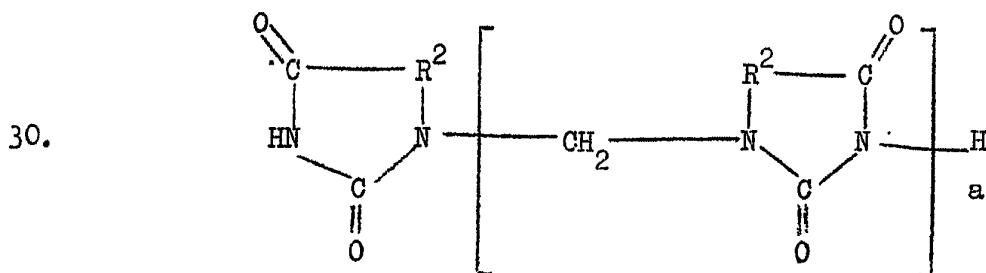
que están ligeramente modificados por los grupos metílicos introducidos en la molécula. Se utiliza con preferencia la epiclorhidrina.

- El procedimiento de este invento se realiza con ventaja
5. excluyendo acentrópicamente el 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 exceso ligero (5 a 30%). En ocasiones se añade todavía un catalizador; por ejemplo, un haluro de amonio cuaternario,
 10. como el hidróxido de tetrametilamonio, el bromuro de tetraetilamonio o el cloruro de benciltrimetilamonio.

- Es sorprendente que el procedimiento de este invento se pueda efectuar sin perturbaciones. Con la existencia de los muchos átomos de hidrógeno activos en la mezcla reaccional y con la acumu-
15. lación de los grupos epoxídicos en la molécula del producto final de la fórmula I o III que se origina, cabía contar de por sí con perturbaciones por poliadición indeseada y reticulación prematura.

- Las materias de partida de la fórmula IV o de la fórmula V para la preparación de los compuestos poliglicídlicos conformes a este invento son igualmente nuevas. Se trata de sustancias
20. que contienen siempre a lo menos 2 (por ejemplo, n) grupos de hidroxilo secundarios. Suplementariamente contienen, o bien n grupos NH de un anillo N-heterocíclico, o bien n grupos de hidroxilo primarios.

- La preparación de estos nuevos polioles de la fórmula IV o de la fórmula V se realiza en el primer caso por reacción de compuestos di-, tri- o tetra-epoxídicos respectivos con sustancias H-heterocíclicas de la fórmula





4 16 1 4 4

donde

R^2 y a tienen la misma definición que se les ha asignado antes,

para formar el respectivo aducto de manera ya de sí conocida, en

5. la que entran en la mezcla reaccional, por 1 grupo epoxídico, alrededor de 2 grupos $>NH-$.

10. En el último caso, en el que las sustancias de la fórmula IV y de la fórmula V además de los grupos de hidróxilo secundarios contienen todavía grupos de hidroxilo primarios, se prepara primeramente como producto intermediario un aducto igual que el del primer caso. Luego, en una segunda etapa, se hacen reaccionar todavía de manera conocida los grupos $>NH-$ contenidos en este aducto con óxido de etileno u óxido de propileno, para formar el respectivo alcohol primario.

15. En calidad de compuestos poliepoxídicos aptos como productos de partida para los polioles de la fórmula IV cabe señalar, a título de ejemplos, los siguientes:

la 1-glicidil-3-(glicidil-2'-oxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantóina,

20. la 1-glicidiloximetil-3-glicidil-5,5-dimetil-hidantóina,
la 1,1'-metilen-bis-(3-glicidil-5,5-dimetil-hidantóina),
la 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-hidantóina,
la 2,2,6,6-tetra-(glicidil-carboxi-etil)-ciclohexanona,
el éter diglicídílico de bisfenol A o

25. derivados poliméricos de éste.

(Respecto a los derivados poliméricos de los éteres diglicídílicos de bisfenol A, cabe señalar todavía que se trata prácticamente de mezclas respectivas de polímeros con grados de polimerización hasta 5 aproximadamente.)

30. En concepto de compuestos poliepoxídicos aptos como productos de partida para los polioles de la fórmula V cabe reseñar a título de ejemplos los siguientes:

4 16 1 4 4

= 9 =



el carboxilato de 3,4-epoxiciclohexil-metil)-3,4-epoxiciclohexano, y
el 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-2,4-dioxaspiro-(5,5)-9,10-epoxiundecano.

5. Como copartícipes de la reacción para estos compuestos poliepoxicíclicos en la preparación de los poliols citados antes entran en cuenta, por ejemplo, las sustancias N-heterocíclicas siguientes:
10. la 5,5-pentametilen-hidantoína
la 5,5-dimetil-hidantoína
la 5-isopropil-hidantoína
el ácido 5,5-dietil-barbitúrico
el 1,1'-metilen-bis-(5,5-dimetil-5,6-dihidrouracilo)
la 1,1'-metilen-bis-(5,5-dimetil-hidantoína)
15. la 1,1'-metilen-bis-(5-isopropil-hidantoína)
el 6-metil-uracilo
el 5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo y
el 1,2-bis-(5,5-dimetil-hidantoinil-3)-etano.

20. Estos nuevos poliols, eventualmente provistos de grupos NH- , son sustancias flúidas o sólidas, la mayoría de las veces teñidas débilmente de amarillo. Cuando se derivan de éteres diglicidílicos de bisfenol A polimérico, la reacción con la epihalogenhidrina conduce, o bien a compuestos poliglicidílicos de la fórmula I que contienen todavía sin modificar los grupos OH procedentes de los éteres diglicidílicos de partida, o bien a compuestos poliglicidílicos que contienen grupos epoxídicos suplementarios, originados por reacción de estos grupos OH primitivamente existentes con epihalogenhidrina. Además, son también posibles transiciones. La medida de la transformación de los grupos OH originales resulta fundamentalmente de la cantidad de la epihalogenhidrina y la lejía en la mezcla reaccional. Se llega también a
25. compuestos poliglicidílicos utilizables, de la fórmula I según
- 30.

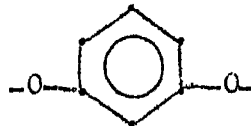
416144

= 10 =



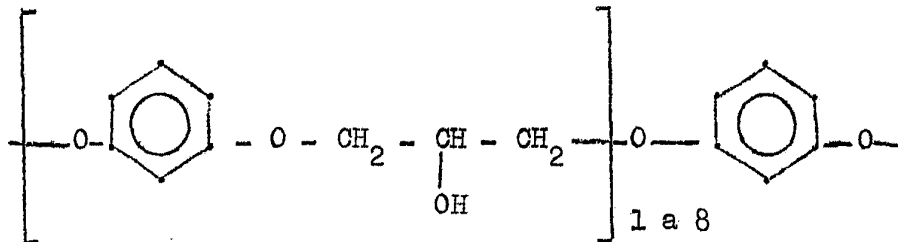
este invento, cuando se parte de compuestos de la fórmula IV en los que el radical A significa el grupo molecular de la fórmula

5.



o el grupo molecular de la fórmula

10.



15.

Materias de partida para estos compuestos especiales de la fórmula IV son a su vez los éteres diglicídicos de la resorcina o de poliéteres que contienen varias veces la estructura resorcínica.

20.

Los compuestos poliglicídicos de la fórmula I y de la fórmula III conformes a este invento son sustancias sólidas o líquidas, la mayoría de las veces teñidas débilmente de amarillo. Lo singular de estas sustancias es que contienen relativamente muchos grupos glicídicos por molécula. Presentan contenidos de epóxidos entre 3,0 y 8,0 moles aproximadamente por kg de resina y se pueden elaborar fácilmente a temperaturas de 60 a 160°C, junto con endurecedores (como los anhídridos de ácido dicarboxílico), para formar mezclas endurecibles. En calida de endurecedores tienen aptitud especialmente buena el anhídrido hexahidroftálico y el anhídrido ftálico.

30.

El endurecimiento de estas mezclas, que constituyen otro objeto más del invento, se realiza por lo general a temperaturas

416144

= 11 =



- de 80 a 170°C. Puede efectuarse también por etapas, a diversas temperaturas. Se obtienen finalmente cuerpos de moldeo muy valiosos en el aspecto mecánico y eléctrico. Las mezclas endurecibles conformes a este invento son aptas en particular como masas para prensa y resinas de fundición. Fundamentalmente son utilizables también como resinas para barnices y para laminación.

5. Para la preparación, la modificación, la elaboración, etcétera, vale en el caso de las mezclas conformes a este invento todo lo que el experto ya conoce extensamente por las publicaciones y las patentes oportunas.

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso y los porcentajes, porcentajes en peso. Los volúmenes y las partes en peso se refieren entre sí como el mililitro al gramo.

A) EJEMPLOS DE PREPARACION

15. Preparación de las materias de partida de fórmula IV o V

Ejemplo a

Aducto de 5,5-dimetil-hidantoína y 1,1'-metilen-bis-(3-glicidil-5,5-dimetil-hidantoína)

20. En un aparato de vidrio con agitador, termómetro y refrigerador de reflujo, se calientan a 170°C 256 g de 5,5-dimetil-hidantoína (2 moles) y 1,6 cc de solución acuosa al 40% de cloruro de tetrametilamonio y se agita la fusión resultante. En el curso de una hora y agitando, se añaden 380 g de 1,1'-metilen-bis-(3-glicidil-5,5-dimetil-hidantoína(5,0 val de epóxido). Tres horas después, el contenido de epóxido es tan solo de 0,14 val por kg. Se agita por 5 horas todavía, a 190°C, y se vierte el aducto sobre una chapa. Se obtiene, con rendimiento cuantitativo, una masa sólida, límpida y frágil, cuyo punto de reblandecimiento es de 116°C. El contenido de epóxido es tan sólo de 0,048 val por kg (lo que corresponde a 98,3% de conversión).

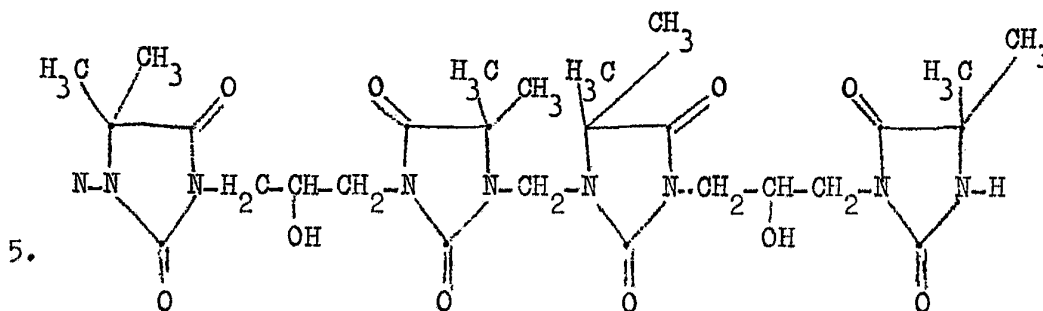
30.

El contenido de grupos >NH- en la posición 3 del anillo

416144 = 12 =



N-heterocíclico es de 0,17 val por kg (lo que corresponde a una conversión de 94,3% de la teórica). El producto está pues constituido predominantemente por:

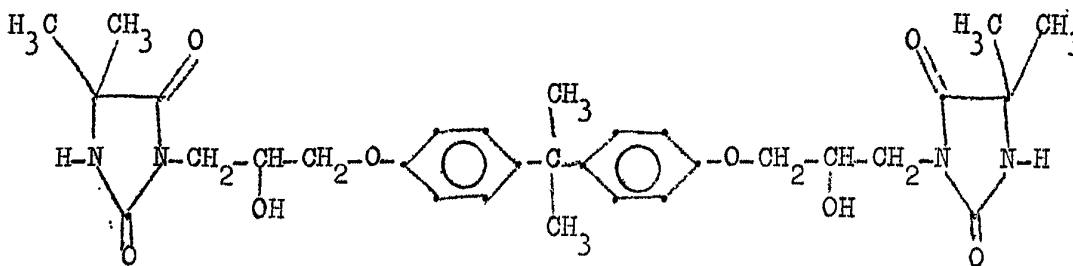


Ejemplo b

10. Aducto de 5,5-dimetil-hidantoína y éter diglicídilico de bisfenol A

15. Se trata con 128,2 g de 5,5-dimetil-hidantoína (1 mol) una solución de 177 g de un éter diglicídilico de bisfenol A preparado técnicamente (Araldit MY 790), de gran contenido de monómero (5,70 equivalentes de epóxido por kg, correspondiente a 0,5 moles), en 500 cc de dimetilformamida y, agitando, se calienta la mezcla a 120°C. Luego se añaden 1,7 g de cloruro de tetraetilamonio, con lo cual se inicia una ligera reacción exotérmica. La temperatura sube entonces hasta 130°C. A continuación se agita por dos horas todavía a 120°C, se ajusta a pH 7 con un poco de ácido sulfúrico al 50%, se filtra en caliente y se concentra a 75°C/15 Torr. Secando seguidamente a 90°C/0,2 Torr hasta constancia del peso, se obtiene con rendimiento cuantitativo un aducto sólido, límpido y de color amarillo claro. Este aducto bruto puede recrystalizarse en etanol al 50% en la relación de 1:6, para la purificación. Después de secar, se obtienen 269,8 g (88,4% de la teoría) de un cristalizado fino, incoloro, que funde a 169-182°C. Los espectros NMR e IR demuestran que se trata predominantemente de un aducto de la estructura siguiente:

25.



5.

Ejemplo c

Adueto de metilen-bis-dimetil-hidantoina y éter diglicídico de bisfenol A

10. A 120-124°C, se hacen reaccionar de manera análoga a la del Ejemplo b 117,5 g del éter diglicídico de bisfenol A empleado en el Ejemplo 2 (0,3 moles), en 700 cc de dimetilformamida, con 160 g de 1,1'-metilen-bis-(5,5-dimetil-hidantoina) (0,6 moles). En calidad de catalizador se emplean 0,9 g de cloruro de tetrametilamonio. La reacción es también ligeramente exotérmica. Después de 3 horas de agitación a 120°C, se procede a la elaboración como en el Ejemplo b.

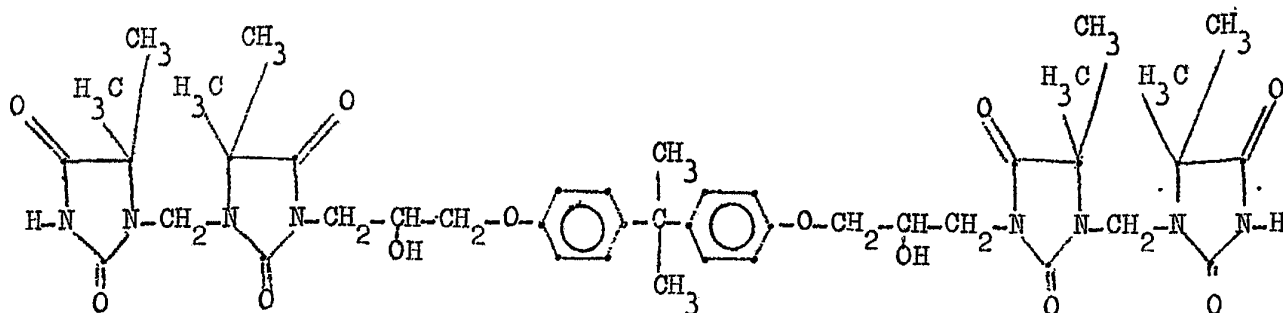
15. Se obtienen 320 g de una resina tenaz, amarillenta, a la que se seca por completo en vacío, a 70°C. Se obtiene un producto bruto que, a juzgar por el espectro NMR concuerda con la estructura expuesta más abajo. El análisis elemental del producto bruto da:

<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
58,6% de C	58,9% de C.
6,8% de H	6,4% de H
12,8% de N	12,8% de N

20. Este producto se volvió a elaborar en esta forma



416144



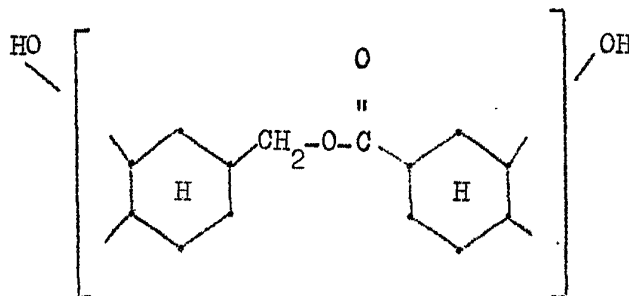
5.

Ejemplo d

Aducto de 5,5-dimetil-hidantoina y carboxilato de (3,4-epoxiciclohexil-metil)-3,4-epoxiciclohexano

Se trata a 120°C con 1,7 g de cloruro de tetraetilamonio y 128,1 g de 5,5-dimetil-hidantoina (1,6 mol) una solución de 128, g (lo que corresponde a 0,5 moles) de carboxilato de (3,4-epoxiciclohexil-metil)-3,4-epoxiciclohexano preparado técnicamente, en 300 cc de dimetilformamida. Se agita la solución durante 10 horas a 135°C y se la elabora de la manera que se ha descrito en el Ejemplo b. Se obtiene, con rendimiento cualitativo, un producto limpio, de color ocre claro, fácil de pulverizar y que corresponde fundamentalmente a la estructura siguiente:

20.



25.



416144

= 15 =



Ejemplo e

Aducto de 1,1'-metilen-bis-dimetil-hidantoína y carb-
xilato de (3,4-epoxiciclohexil-metil)-3,4-epoxiciclo-
hexano

5. Procediendo como en el Ejemplo d, se hacen reaccio-
nar 384 g de la resina epoxídica empleada en el Ejemplo d, en
2000 cc de dimetilformamida, con 804,8 g de 1,1'-metilen-bis-
(5,5-dimetil)-hidantoína, utilizando como catalizador 5 g de
cloruro de tetraetilamonio. El desarrollo de la reacción es
análogo al del Ejemplo d. La elaboración final se efectúa de
la manera siguiente: Se filtra la solución caliente en un ma-
traz de Erlenmeyer y se la deja reposar a 25°C. Al cabo de
unas horas empieza la cristalización del aducto. Agitando, se
enfria hasta 5°C y se añaden 500 cc de agua, lo que origina
una papilla cristalina y espesa. Se filtra, se aspira hasta
sequedad y se seca a 70°C y 25 Torr hasta la constancia del
peso. Se obtiene un polvo cristalino de color amarillo páli-
do, con un rendimiento de 1048 g (lo que corresponde a 88,1%
del teórico).

20. Ejemplo f

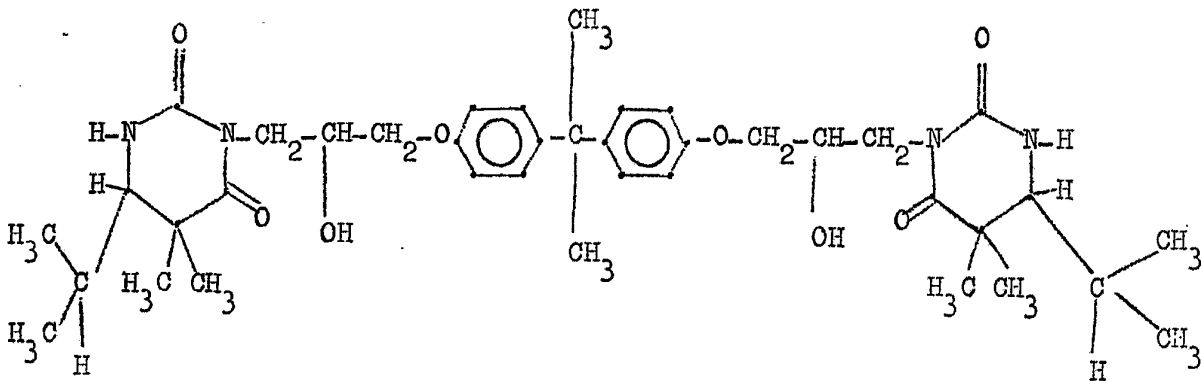
Aducto de diglicida de bisfenol A y 5,5-dimetil-6-iso-
propil-5,6-dihidrouracilo

25. Agitando, se calienta a 150°C una mezcla de 177 g
(0,5 moles) del éter diglicídico de bisfenol A empleado en
el Ejemplo b, 184,2 g (1 mol) de 5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-
dihidrouracilo y 0,5 g de lejía de sosa cáustica al 50%. Se
mantiene por 6 horas dicha temperatura y luego se vierte la
mezcla, para enfriamiento sobre una chapa.

30. Se obtienen 345 g (95,6% de la teoría) de un vidrio
límpido, frágil y de color amarillo pálido, cuyo contenido
residual de epóxido es de 0,08 val/kg. El producto está cons-
tituido fundamentalmente por el aducto de la fórmula siguien-:

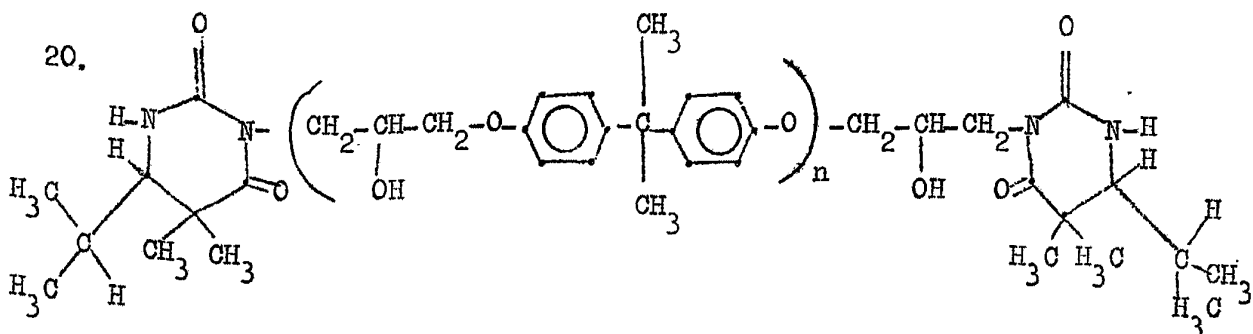


te:

Ejemplo g

5. Aducto de éter diglicídilico de bisfenol A, de peso molecular alto, y 5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo

- Se hace reaccionar, a 150°C y agitando, una mezcla de 190 g de una resina de éter glicídilico de bisfenil A de peso molecular alto, corriente en el comercio, de 2,7 equivalentes de epóxido por kg (Araldit B), 94 g de 5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo y 0,5 cc de lojía de sosa cáustica al 50%. Al cabo de 1 1/2 horas, una muestra retirada de la preparación indica un contenido de epóxido de 0,39 val/kg.
10. Se prosigue la agitación por 3 horas todavía, a 165°C, y el contenido de epóxido baja a menos de 0,1 val/kg. Para enfriar, se vierte el aducto sobre una chapa. Se obtiene una mezcla aducta que presenta predominantemente la estructura siguiente:
15. te:



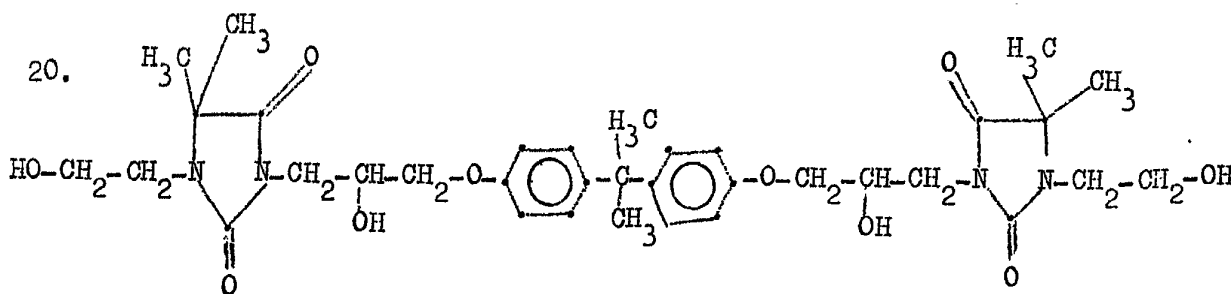


En esta fórmula, \bar{n} significa el grado medio de polimerización (también de la resina epoxídica inicial) de 6 aproximadamente.

Ejemplo h

5. Adición de óxido de etileno al producto del Ejemplo b

- Se disuelven en 540 cc de dimetilformamida 220 g (0,361 moles) del aducto preparado según el Ejemplo b y 1,4 g de cloruro de litio. A esta solución se añade, a la temperatura del ambiente y con agitación débil, una solución de 43,7 g (0,992 moles) de óxido de eteno en 250 cc de dimetilformamida. Se calienta hasta 100°C en el curso de 2 horas y se agita a esta temperatura por 3 horas todavía. A continuación se enfría hasta 50°C, se filtra, se concentra a 80°C/20 Torr y se seca hasta constancia del peso a 95°C/0,1 Torr. Se obtienen 250 g (100% de la teoría) de un poliol limpio, muy viscoso y de color ocre claro, cuyo espectro de resonancia magnética nuclear concuerda predominantemente con la estructura siguiente:



Ejemplo i

25. Adición de óxido de etileno al producto del Ejemplo c

- Procediendo como en el Ejemplo h, se trata una solución de 200 g del aducto preparado según el Ejemplo c y 1,0 g de cloruro de litio en 500 cc de dimetilformamida, a la temperatura del ambiente, con una solución de 27,5 g de óxido de etileno en 100 cc de dimetilformamida y se procede

416144

= 18 =



en lo demás tal como se ha descrito en el Ejemplo h.

Se obtienen 190 g (95% de la teoría) de un tetraalcohol límpido y vídrioso, que se glicidila en forma bruta.

Ejemplo i

5. Adición de óxido de etileno al producto del Ejemplo d

Se disuelven en 1300 cc de dimetilformamida 676 g del aducto preparado según el Ejemplo d. Después de añadir 1,7 g de cloruro de litio, se trata la solución con 234,5 g de óxido de etileno en 600 cc de dimetilformamida y se procede de manera análoga a la del Ejemplo h. Se obtienen 690 g (87%) de un producto en el que los grupos N-H de la fórmula indicada en el Ejemplo d están reemplazados en su mayor parte por la estructura $-N-CH_2-CH_2-OH$.

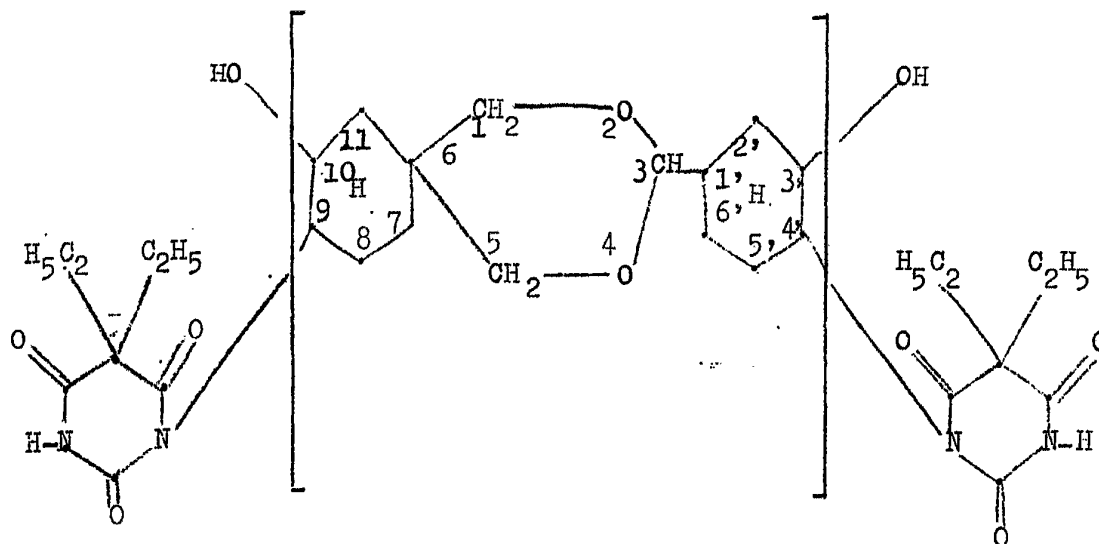
Ejemplo k

15. Aducto de 2 moles de ácido 5,5-dietilbarbitúrico y 1 mol de 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-2,4-dioxaspiro-(5,5)-9,10-epoxiundecano

Se agita a 118°C una solución de 64,3 g (0,226 moles) de 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-2,4-dioxaspiro-(5,5)-9,10-epoxiundecano preparado técnicamente (al 93,6%) y 0,75 g de cloruro de tetrametilamonio acuoso al 50% en 250 cc de dimetilformamida. Se trata la solución, límpida e incolora, con 83,1 g (0,452 moles) de ácido dietilbarbitúrico en el curso de 15 minutos y se agita la mezcla por 10 horas todavía a 117-119°C. Luego se destila el disolvente en vacío. Se obtienen 146 g de un producto frágil, de color pardo, que funde a 67,2°C (Mettler FP 51) y que presenta la estructura siguiente:



416144



5.

Ejemplo 1

Aducto de 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-hidantoína y 5,5
 dimetil-hidantoína

10.

Se disuelven en 750 cc de dimetilformamida 390,9 g (1,5 moles) de 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-hidantoína preparada técnicamente (al 92,5%) y 5,0 g de cloruro de tetrametilamonio y se agita esta solución a 110°C. Luego se añaden, con agitación intensa, 384,5 g (3,0 moles) de 5,5-dimetil-hidantoína. La reacción se vuelve fuertemente exotérmica, por lo que se aparta el baño calefactor y se le reemplaza por un baño de agua con hielo; la temperatura queda así regulada a 102-112°C.

15.

Después de remitir la exotermia, se agita por 3 horas todavía, a 115°C. A continuación se destila el disolvente a 100°C/30 Torr y se seca el producto a 100°C/0,2 Torr. Se obtiene 765 g de un vidrio frágil, de color amarillo pálido, que puede pulverizarse con facilidad.

20.

Ejemplo m

Aducto de 5-isopropil-hidantoína y 1-glicidil-4-glicidil-2'-oxi-n-propil-5,5-dimetil-hidantoína (relación molar = 2:1)

416144

= 20 =

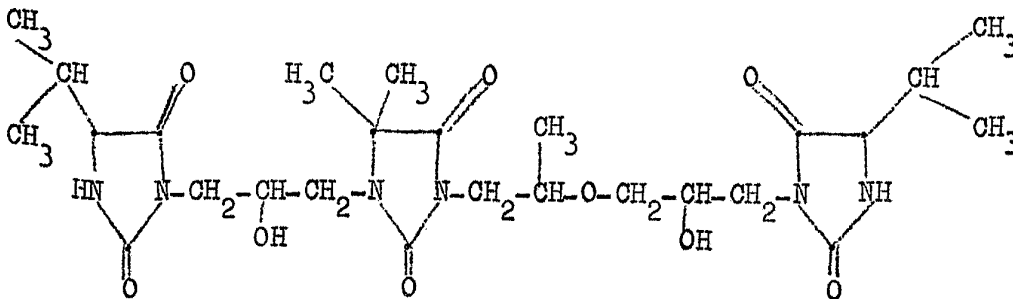


- Se disuelven en 1 litro de dimetilformamida 335 g (1 mol) de 1-glicidil-3-glicidiloxipropil-5,5-dimetil-hidantoina preparada técnicamente (contenido de epóxido: 5,97 val/kg) y 3,3 g de cloruro de tetraetilamonio y se trata la solución, a 120°C y agitando, con 258,2 g (2 moles) de 5-isopropil-hidantoina. La reacción se vuelve exotérmica, y se la mantiene a 120°C por un total de 5 horas mediante refrigeración de cuando en cuando. La elaboración final se efectúa como en el Ejemplo 11. Se obtienen 593 g (en teoría: 583 g) de un polvo de color pardo claro, que funde a 48,6°C (Mettler FP 51). EL análisis elemental del producto bruto da:

<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
7,3% de H	7,3% de H
13,9% de N	14,4% de N

15. Según el espectro H-NMR, el producto bruto contiene todavía un vestigio de dimetilformamida.

El producto presenta la estructura siguiente:



Ejemplo n

20. Aducto de 1,1'-metilen-bis-(5,5-dimetil-5,6-dihidrouracilo) y 1-glicidiloximetil-3-glicidil-5,5-dimetil-hidantoina (relación molar = 2:1)

- A 120°C, se trata con 45,6 g (0,154 moles) de 1,1'-metilen-bis-(5,5-dimetil-5,6-dihidrouracilo) una solución de 22,2 g de (0,077 moles) de 1-glicidiloximetil-3-gli-

416144

= 21 =



cidil-5,5-dimetil-hidantoína (al 97,3%) y 0,2 g de cloruro de tetraetilamonio en 80 cc de dimetilformamida. La reacción y la elaboración final se efectúa como en el Ejemplo k.

5. Se obtienen 44 g (66,7% de la teoría) del aducto respectivo, en forma de un polvo claro.

Ejemplo o

Aducto de 1,1'-metilen-bis-(5,5-dimetil-hidantoína) y
1,1'-metilen-bis-(3-glicidil-5,5-dimetilhidantoína)

10. Se agita a 110-120°C una mezcla de 205,5 g (0,54 moles) de 1,1'-metilen-bis-(3-glicidil-5,5-dimetil-hidantoína) (contenido de epóxido: 4,9 val/kg), 289,8 g (1,08 moles) de 1,1'-metilen-bis-(5,5-dimetil)-hidantoína, 1,8 g de cloruro de tetraetilamonio y 750 cc de dimetilformamida. La reacción se vuelve exotérmica y tanto su realización como la elaboración final se efectúan según el Ejemplo k.

15.

Se obtienen 488 g (98,6% de la teoría) de un polvo de color amarillo claro.

Ejemplo p

20. Aducto de 6-metiluracilo y 1,1'-metilen-bis-(3-glicidil-
5,5-dimetil-hidantoína)

25. Se agita a 120°C durante 10 horas una mezcla de 76,1 g (0,2 moles) de la 1,1'-metilen-bis-(3-glicidil-5,5-dimetil-hidantoína) empleada en el Ejemplo n, 0,6 g de cloruro de tetraetilamonio y 50,5 g (0,4 moles) de 6-metiluracilo, con lo que se origina una solución límpida e incolora, que se elabora de manera análoga a la del Ejemplo k.

30. Se obtienen 127 g (100% de la teoría) de una sustancia vidriosa, de color amarillo claro, Se la puede recristalizar en alcohol. Se obtienen 104 g (82,2% de la teoría) de un cristalizado fino, que funde a 176°C (Mettler FP 51).

4 16 1 4 4

= 22 =



Ejemplo q

Aducto de 5,5-dimetil-hidantoína y 2,2,6,6-tetra-(glicidil-carboxi-etil)-ciclohexanona

- Se agitan a 125-130°C durante 5 horas 123,8 g (0,184 moles) de 2,2,6,6-tetra-(glicidil-carboxi-etil)-ciclohexanona (contenido de epóxido: 5,9 val/kg), 94,1 g de 5,5-dimetil-hidantoína y 200 cc de dimetilformamida. La reacción es al principio débilmente exotérmica. La elaboración final del producto se efectúa como en el Ejemplo k. Se obtienen
10. 210 g de un líquido muy viscoso. Este producto bruto contiene todavía una pizca de dimetilformamida.

Ejemplo r

Aducto 2:1 de 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-hidantoína y bisfenol A hidrogenado

15. Se agita a 120°C durante 4,5 horas la mezcla siguiente:
- 512,8 g de 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-hidantoína (2,0 moles),
- 240,4 g de bisfenol A hidrogenado (1,0 mol),
20. 3,0 g de cloruro de litio y
- 2 litros de dimetilformamida.

- Después de la elaboración usual por destilación del disolvente y secado, se obtienen 746 g (103% de la teoría: contiene todavía vestigios de dimetilformamida) de una fusión cristalizante de color ocre claro. Este producto bruto (compuesto diglicidílico) presenta un contenido de epóxido de 2,49 val/kg (89,8% de la teoría) y, sin más purificación, se le utiliza para preparar el compuesto tetraglicidílico.
- 25.

30.

Ejemplo s

Aducto 2:1 de 5,5-dimetil-hidantoína y el éter diglicidílico de bisfenol A hidrogenado



5. Se agita a 130-140°C durante 4 horas una mezcla de 454,6 g (1,0 mol) de éter diglicidílico (preparado técnicamente) de bisfenol A hidrogenado, de un contenido de epóxido de 4,4 val/kg, 256,3 g de 5,5-dimetilhidantoína, 2,5 g de cloruro de litio y 1,5 litros de dimetilformamida. A continuación se filtra, se concentra por completo a 80°C y en vacío de chorro de agua y luego se seca durante 1 1/2 horas a 80°C/0,6 Torr.

10. Se obtiene un aducto resinoso, límpido y de color amarillo claro, que no presenta ya contenido de epóxido, pero que contiene todavía un poco de dimetilformamida; rendimiento: 750,5 g.

PREPARACION DE LOS COMPUESTOS POLIGLICIDILICOS
CONFORMES A ESTE INVENTO
=====

15. Ejemplo 1

20. Se agita a 117-118°C durante 140 minutos una mezcla de 63,6 g del aducto preparado según el Ejemplo a (0,1 mol; 0,4 val de H reactivo), 370 g de epíclorohidrina y 0,3 g de cloruro de tetrametilamonio. Una muestra retirada de la preparación y descargada de todas las porciones volátiles tiene entonces un contenido de 1,88 equivalentes de epóxido por kg.

La deshidrocloración se efectúa de la manera siguiente:

25. Aplicando vacío (60-90 Torr), se establece una destilación azeotrópica en circuito tal que a 60°C se produzca en la mezcla reaccional una fuerte destilación. Se instilan entonces, en el curso de 150 minutos y agitando enérgicamente, 38,4 g (0,48 moles) de lejía de sosa cáustica al 50%.

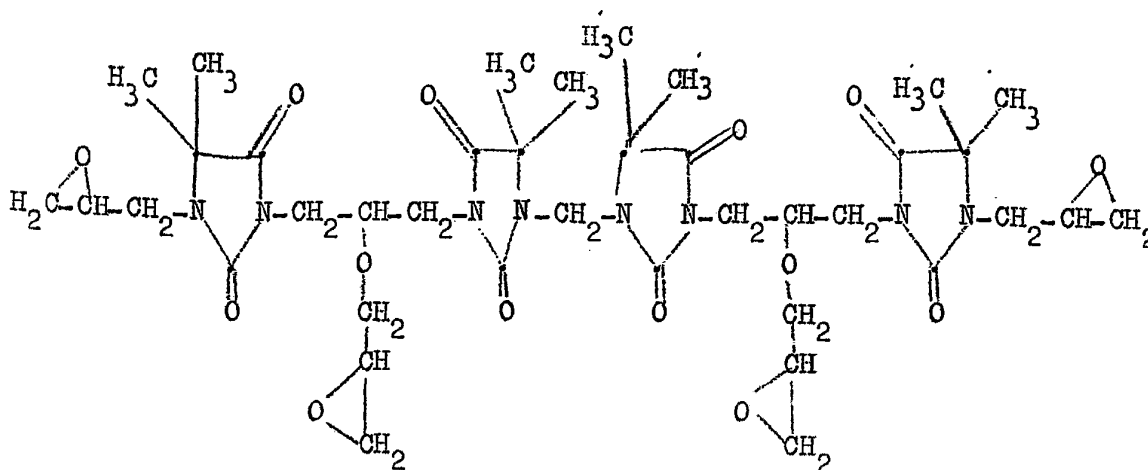
30. Mientras tanto se descarga continuamente de la preparación y se separa el agua que se halla en la mezcla reaccional. A continuación se deja proseguir la destilación por 15 minutos

416144 = 24 =



5. todavía, se enfría hasta 30°C y se elimina por filtración la sal común que se ha originado durante la reacción. Luego se lava con 50 cc de agua, para excluir los últimos residuos de lejía y de sal, y se concentra la fase orgánica en el evaporador giratorio a 60°C/15 Torr. Se añaden seguidamente 50 cc de agua y se destilan junto con ésta los vestigios de epiloro-hidrina, etcétera. A continuación se repite la misma operación con 50 cc de tolueno, para eliminar los residuos de agua. Por último, se trata a 120°C/0,2 Torr hasta la constancia del peso.
- 10.

15. Se obtienen 82,7 g (96,2% de la teoría) de una resina frágil, límpida y de color amarillo pálido, cuyo contenido de epóxido es de 4,30 equivalentes por kg (92,7% de la teoría). El contenido total de cloro es de 1,1%. El nuevo compuesto tetraglicidílico tiene un punto de reblandecimiento de 66°C (según Kofler) y presenta fundamentalmente la estructura siguiente:



20.

Ejemplo 2

Glicidilación del aducto del Ejemplo b

Procediendo como en el Ejemplo 1, se agitan a 90°C durante 3 horas 503 g (0,84 moles) del aducto preparado según



- el Ejemplo b, 2495 g (26,97 moles) de epíclorohidrina y 5,6 g de cloruro de tetraetilamonio. A continuación se desclorhidrata, como se ha descrito en el Ejemplo l, con 350,5 g de lejía de sosa cáustica al 50%, mientras se destila acentrópicamente en circuito y se agita enérgicamente. La elaboración final y la purificación se efectúan igualmente como en el Ejemplo l. Se obtienen 632 g (97% de la teoría) de un compuesto tetraglicídílico muy viscoso, cuyo contenido de epóxido es de 4,26 equivalentes de epóxido por kg (86,4% de la teoría).
- 5.
- 10.

Ejemplo 3

Glicidilación del aducto del Ejemplo i

- Se tratan con 552 g (5,967 moles) de epíclorohidrina y 0,9 g de cloruro de tetraetilamonio según el Ejemplo a
15. 179,8 g (0,186 moles de tetraalcohol bruto preparado según el Ejemplo i. La desclorhidratación se efectúa con 77,8 g de lejía de sosa cáustica al 50%, también tal como se ha descrito. Después de la elaboración final y la purificación de manera análoga a la del Ejemplo l, se obtienen 189,2 g (94% de la teoría) de un compuesto tetraglicídílico límpido, muy viscoso y de color amarillo claro, cuyo contenido de epóxido es de 3,4 equivalentes epoxídicos por kg (100% de la teoría). El contenido total de cloro es de 2%.
- 20.

Ejemplo 4

25. Glicidilación del aducto del Ejemplo j

- Se tratan como en el Ejemplo l 656,5 g (1,1 moles) del tetraalcohol obtenido en el Ejemplo j y 4 g de cloruro de tetraetilamonio en 3,330 g de epíclorohidrina (36,0 moles). La deshidrohalogenación se efectúa con 456,6 g (5,71 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%, de la manera que se ha descrito antes. La elaboración final se realiza igualmen-
- 30.

416144

= 26 =



5. te como en el Ejemplo a. Se obtiene 704 g (78% de la teoría) del compuesto tetraglicidílico deseado, cuyo contenido de epóxido es de 4,69 equivalentes epoxídicos por kg (95,8% de la teoría). El contenido total de cloro es de 1,6%. El contenido de nitrógeno es de 6,7% (en teoría, 6,9%).

Ejemplo 5

Glicidilación del aducto del Ejemplo e

10. Se tratan como en el Ejemplo 1 789 g (1 mol) del aducto preparado según el Ejemplo e, 6,6 g de cloruro de tetraetilamonio y 2 950 g de epíclorohidrina. Tanto la desclorhidratación con 410 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% como la elaboración final consecutiva se efectúan igualmente como en el Ejemplo 1. Se obtienen 951 g (95% de la teoría) de una resina sólida, límpida, con 3,32 equivalentes de epóxido por kg (82,6% de la teoría). El punto de reblandecimiento se halla alrededor de 92°C.

Ejemplo 6

Glicidilación del aducto del Ejemplo f

20. De la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 y en las condiciones que allí se describen, se hacen reaccionar y elaboran 345 g del aducto del Ejemplo f, 3,2 g de cloruro de tetraetilamonio, 1420 g de epíclorohidrina y 199,5 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%.

25. Se obtienen 383,2 g (94,8% de la teoría) del compuesto tetraglicidílico deseado, con el contenido de 4,08 equivalentes de epóxido por kg (86% de la teoría). El punto de reblandecimiento se halla alrededor de 58°C.

Ejemplo 7

Glicidilación del aducto del Ejemplo g

30. Procediendo como en el Ejemplo 1, se tratan con 1,3 g de cloruro de tetraetilamonio y 1200 g de epíclorohi-

416144 = 27 =



drina 182 g del aducto preparado según el Ejemplo g. La desclorhidratación con 67,3 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% y la elaboración ulterior se efectúan igualmente tal como se ha descrito antes.

5. Se obtienen 216,2 g (99% de la teoría) de una resina sólida, con un contenido de epóxido de 3,8 val/kg.

Ejemplo 8

Compuesto tetraglicidílico a base del producto del Ejemplo h

10. Procediendo de manera análoga a la del Ejemplo l, se hace reaccionar con 444 g (4,8 moles) de epiclorohidrina y 0,9 g de cloruro de tetraetilamonio una solución de 139,4 g (0,2 moles) del tetraalcohol preparado según el Ejemplo h, para lo cual se la agita primeramente durante dos horas a 90°C. Luego, tal como se describe más detalladamente en el Ejemplo l, se deshidrohalogena con 83,5 g de lejía de sosa cáustica al 50% mientras se destila accotrópicamente en circuito. La elaboración final y la purificación del producto se realizan como en el Ejemplo l.
- 15.
20. Se obtienen 170,7 g (93,9% de la teoría) de una resina amarilla, límpida y viscosa, cuyo contenido de epóxido es de 4,35 equivalentes por kg (98,9% de la teoría). El contenido total de cloro es de 1,5%.

Ejemplo 9

25. Compuesto tetraglicidílico a base del producto del Ejemplo k
-

30. Se trata como en el Ejemplo l una solución de 137,7 g (0,217 moles) del aducto preparado según el Ejemplo k, de punto de fusión 67,2°C, y 1,9 g de solución acuosa de tetrametilamonio al 50% en 642 g de epiclorohidrina (6,94 moles). La deshidrohalogenación se efectúa igualmente como en el Ejem-

4 16 1 4 4

= 28 =



5. plo 1, con 79,9 g (0,998 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%. Después de la elaboración final de manera análoga a la del Ejemplo 1, se obtienen 135,4 g (72,6% de la teoría) de un compuesto tetraglicidílico amarillo, prácticamente sólido (punto de reblandecimiento: alrededor de la temperatura del ambiente) y cuyo contenido de epóxido es de 4,57 val/kg (98,1% de la teoría). Índices analíticos:

	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u> (C ₄₃ H ₆₂ N ₄ O ₁₄)
10.	7,4% de H	7,3% de H
	6,7% de N	6,5% de N
	1,4% de Cl	0,0% de Cl

Ejemplo 10

Tetraglicidilación del producto según el Ejemplo 1

15. Procediendo como en el Ejemplo 1 con 3700 g de epiclorohidrina, 10 g de cloruro de tetrametilamonio acuoso al 50% y luego 460 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 40% (5,75 moles) se tratan 621 g (1,25 moles) del aducto preparado según el Ejemplo 1; la elaboración final del producto se realiza de manera correspondiente.
20. Se obtienen 762,2 g (84,6% de la teoría) de un compuesto tetraglicidílico pardo, que se reblandece a la temperatura del ambiente y que contiene 4,96 equivalentes de epóxido por kg (89,3% de la teoría) y 1,2% de cloro total.

Ejemplo 11

Tetraglicidilación del producto del Ejemplo m

25. Procediendo como en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar las sustancias siguientes:
- 563,0 g del aducto del Ejemplo m (0,966 moles)
- 2860 g de epiclorohidrina (30,9 moles)
30. 8,5 g de cloruro de tetrametilamonio acuoso al 50% y
- 356 g de lejía de sosa cáustica acuosa al 50%.



La elaboración final se efectúa de la manera que se ha descrito antes y se obtiene, con rendimiento del 92% (715,7 g), una resina parda, muy viscosa y cuyo contenido de epóxido es de 4,37 val/kg (88,1% de la teoría); el contenido total de cloro es de 2%.

Ejemplo 12

Tetraglicidilación del producto del Ejemplo n

Procediendo de manera análoga a la del Ejemplo 1 se hacen reaccionar:

10. 36 g del aducto del Ejemplo n (0,042 moles)
 124 g de epiclorohidrina (1,34 moles)
 0,7 g de cloruro de tetrametilamonio acuoso al 50% y
 15,4 g de lejía de sosa cáustica acuosa al 50% (0,19 moles).
15. Después de la elaboración final acostumbrada se obtienen:
- 28 g (62%) de una resina de color pardo claro, pegajosa.
 Contenido de epóxido: 3,08 val/kg (83% de la teoría).

Ejemplo 13

20. Tetraglicidilación del producto del Ejemplo o

Procediendo como en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar:

- 0,315 moles del aducto del Ejemplo o (289 g)
 10 moles de epiclorohidrina (925 g)
 25. 2,8 g de cloruro de tetrametilamonio acuoso al 50% y
 1,45 moles de lejía de sosa cáustica acuosa al 50%
 (116 g).

La elaboración final se efectúa tal como ya se ha indicado, con lo que se obtiene un compuesto tetraglicidílico sólido, de color amarillo claro y cuyo punto de reblandecimiento es de 30.

416144

= 30 =



cimiento (según Kofler) es de 67°C. El contenido de epóxido es de 3,71 val/kg (94,6% de la teoría).

Ejemplo 14

Compuesto tetraglicidílico del producto del Ejemplo c

5. Procediendo de manera análoga a la del Ejemplo l, se hacen reaccionar:
- 444,6 g del aducto preparado según el Ejemplo c (0,5 moles)
1480 g de epiclorohidrina (16 moles)
8,8 g de cloruro de tetrametilamonio acuoso al 50% y
10. 184 g de lejía de sosa cáustica acuosa al 50% (2,3 moles).

- El aislamiento del producto se efectúa como en el Ejemplo l y se obtienen 441,4 g (81%) de una resina sólida, de color pardo claro, que se reblandece a 78°C (Kofler) y
15. cuyo contenido de epóxido es de 3,41 val/kg (93,9% de la teoría).

Ejemplo 15

Compuesto tetraglicidílico del producto del Ejemplo p

- Procediendo como en el Ejemplo l, se hacen reaccionar:
20. 72,0 g del aducto del Ejemplo p (0,114 moles)
474,0 g de epiclorohidrina (5,125 moles)
4,6 g de cloruro de tetrametilamonio al 50% en agua y
25. 42,4 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% (0,53 moles).

La elaboración final acostumbrada proporciona 76,0 g (77,9% de la teoría) del compuesto tetraglicidílico con el contenido de epóxido de 3,81 val/kg (81,5% de la teoría). El compuesto se reblandece a 103°C (Kofler).

30.

Ejemplo 16

Compuesto poliglicidílico del producto del Ejemplo q

416144

= 31 =



Procediendo como en el Ejemplo l, se hacen reaccionar:

- 210 g del aducto del Ejemplo q (0,2 moles)
1520 g de epíclorohidrina (16,4 moles)
5. 8 g de cloruro de tetrametilamonio acuoso al 50% y
151 g de lejía de sosa cáustica acuosa al 50% (1,89 moles).

10. Después de la elaboración final acostumbrada, se obtienen 79 g del compuesto poliglicidílico, viscoso y que a juzgar por el contenido de epóxido (5,08 val/kg), contiene por término medio 7,98 grupos de epóxido por molécula (en teoría: 8,0).

Ejemplo 17

15. Glicidilación del aducto preparado según el Ejemplo r

- Procediendo como en el Ejemplo l, se hacen reaccionar con 2738 g de epíclorohidrina y 10 g de bromuro de tetrametilamonio acuoso al 50% 736 g del aducto preparado según el Ejemplo r, que presenta un contenido de epóxido de 2,49 val/kg (1 mol). La deshidrohalogenación se efectúa de la manera que se ha descrito antes, con 197 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%.
- 20.

- La elaboración final, realizada también como en el Ejemplo l, proporciona 302,2 g (36,3% de la teoría) de una resina límpida, amarilla y de viscosidad mediana, cuyo contenido de epóxido es de 4,68 val/kg (97,5% de la teoría).
- 25.

Ejemplo 18

- Glicidilación del aducto preparado según el Ejemplo s

- Procediendo de manera análoga a la descrita en el Ejemplo l, se hacen reaccionar:
- 30.

750 g del aducto según el Ejemplo s (0,1 mol)
4163 g de epíclorohidrina (45 moles)

416144

= 32 =



20 g de cloruro de tetraetilamonio (acuoso al 50%) y
400 g de lejía de sosa cáustica al 50% (5 moles).

5. La elaboración final, efectuada igualmente como en el Ejemplo 1, proporciona 810 g (97,2% de la teoría) de una resina muy viscosa, cuyo contenido de epóxido es de 4,07 val/kg (84,8% de la teoría).

B) EJEMPLOS DE APLICACION

Ejemplo I

10. Se mezclan con 55 g de anhídrido hexahidroftálico 48 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 4, de 4,69 equivalentes de epóxido por kg, y se agita a 95°C hasta obtener una fusión homogénea. Se vierte esta fusión en moldes de aluminio de 4 mm de espesor de pared, calentados previamente a 100°C, y se la endurece en 6 horas a 100°C, 2 horas a 120°C y 10 horas a 140°C. Se obtienen cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes.

Resistencia a la flexión (VSM 77103) 15,8-16,8 kp/mm²
Doblamiento (VSM 77103) 6 - 11 mm

Ejemplo II

20. Se mezclan a 80°C con 37 partes de anhídrido hexahidroftálico 64 partes del compuesto tetraglicídílico preparado según el Ejemplo 8, de 4,35 equivalentes de epóxido por kg, y se endurece la mezcla en un molde de aluminio de 4 mm de espesor de pared en 4 horas a 120°C y 15 horas a 150°C. Se obtiene un cuerpo de moldeo transparente, con las propiedades siguientes:

25. Resistencia a la flexión (VSM 77103) 15,8-17,2 kp/mm²
Doblamiento (VSM 77103) 8-10 mm
30. Resistencia a la flexión por impacto
(VSM 77105) 13,3 cmkp/cm²

416144

= 33 =



Estabilidad de la forma en caliente según

Martens (DIN 54 458)

99°C

Absorción de agua (4 días a 20°C)

0,3-0,4 %

Ejemplo III

5. Se mezclan a 80°C con 75 partes de anhídrido hexahidroftálico 100 partes de la resina epoxídica obtenida según el Ejemplo II, hasta formar una fusión homogénea, y se endurece ésta en un molde de aluminio (placas de 4mm) en 4 horas a 80°C y 16 horas a 140°C. Los cuerpos de moldeo así obtenidos
10. presentan las propiedades mecánicas siguientes:

Resistencia a la flexión (VSM 77103)	16 kp/mm ²
Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 54458)	146-147°C
Absorción de agua (4 días a 20°C)	0,65 %

15.

Ejemplo IV

- De la manera que se ha descrito en el Ejemplo III se elaboran con 75 partes de anhídrido hexahidroftálico 100 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo II. Los cuerpos de moldeo que se obtienen presentan las propiedades siguientes:
- 20.

Resistencia a la flexión (VSM 77103)	14-36 (promedio de 5 mediciones = 24) kp/mm ²
Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 54458)	119-122°C
Absorción de agua (4 días a 20°C)	0,6%

25.

Ejemplo V

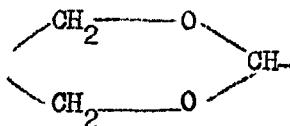
- Se tratan como en el Ejemplo III con 70 partes de anhídrido hexahidroftálico 100 partes de la resina epoxídica del Ejemplo 9. Se obtienen probetas con las propiedades siguientes:
- 30.

416144

= 36 =



5.



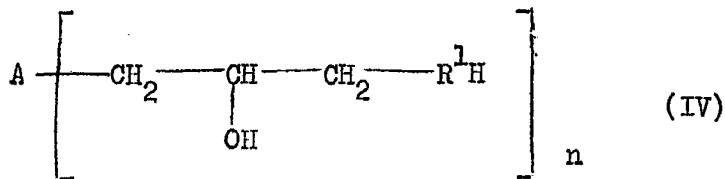
y \underline{m} significa 0; y

2) R^1 tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes,

10.

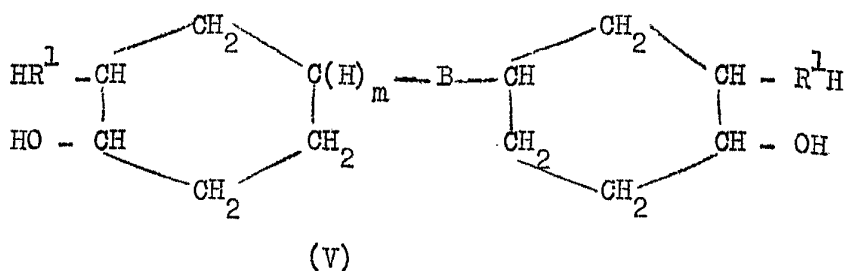
aptos para la composición de mezclas endurecibles, caracterizado por hacerse reaccionar compuestos de la fórmula IV

15.



o en la variante indicada de la fórmula V

20.



25.

con epihalogenhidrina, desdoblándose haluro de hidrógeno.

30.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de compuestos de la fórmula IV en los que A significa uno de los radicales siguientes:

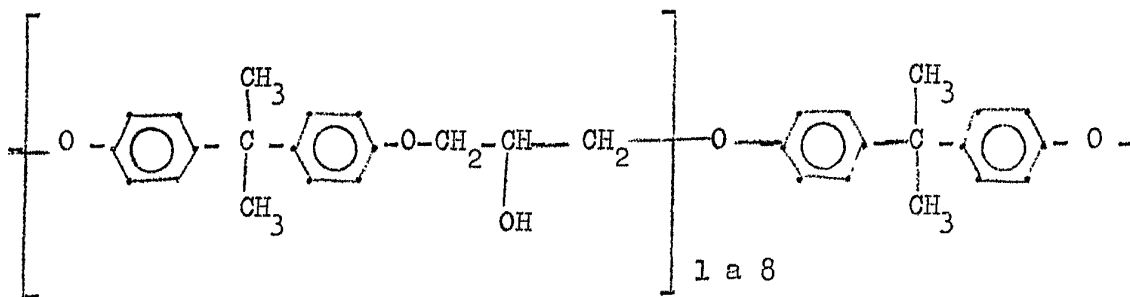
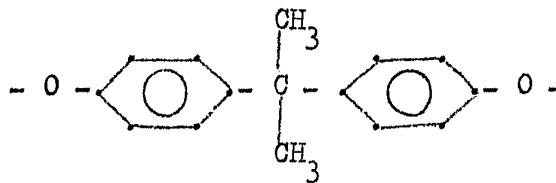


416144

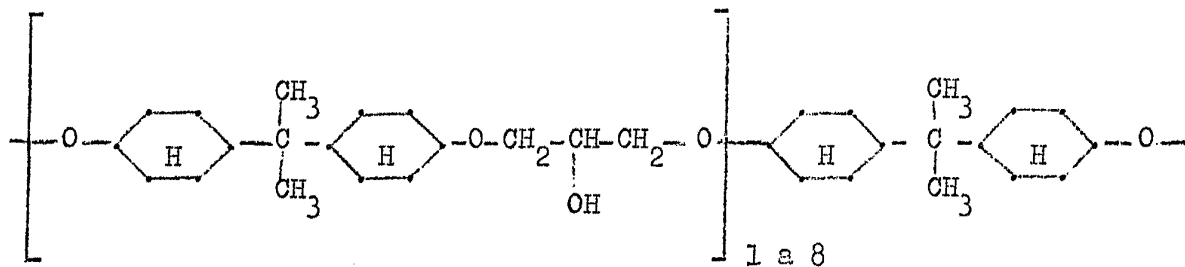
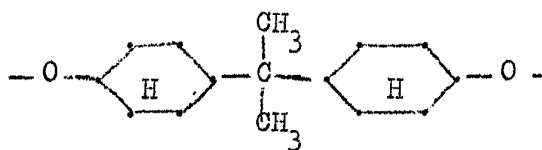
= 37 =



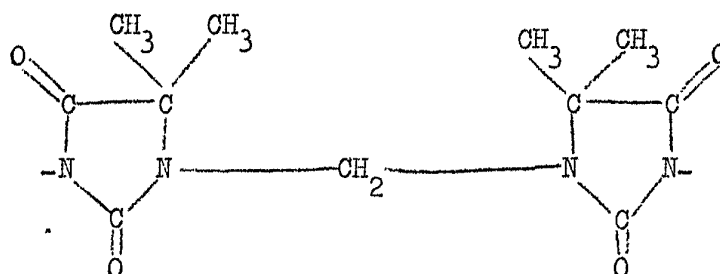
5.



10.



15.



30.

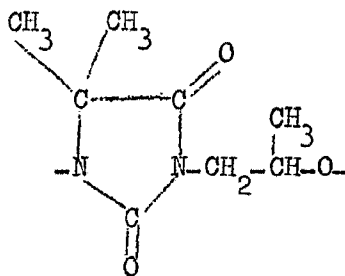


416144

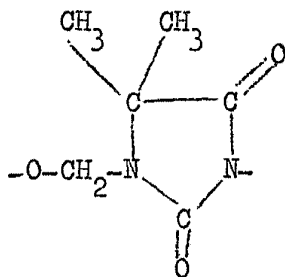
= 38 =



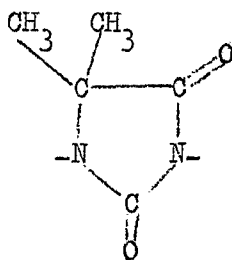
5.



10.

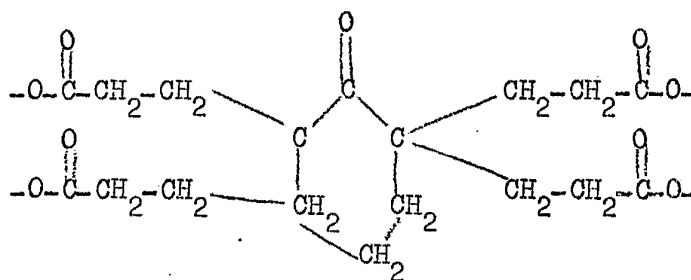


15.



20.

25.



30.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de compuestos de la fórmula IV o de la



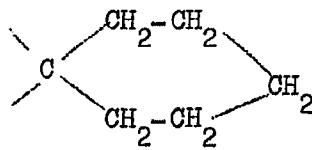


fórmula V en los que en R¹ el radical R² significa uno de los grupos moleculares siguientes:

5.



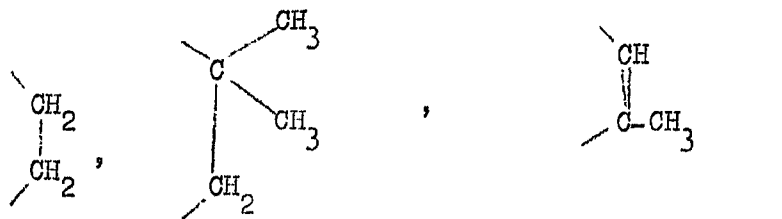
10.



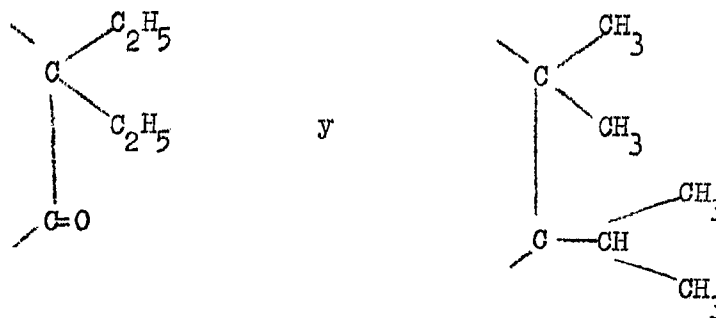
15.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de compuestos de la fórmula IV o de la fórmula V en los que en R¹ el radical R² significa uno de los grupos moleculares siguientes:

20.



25.



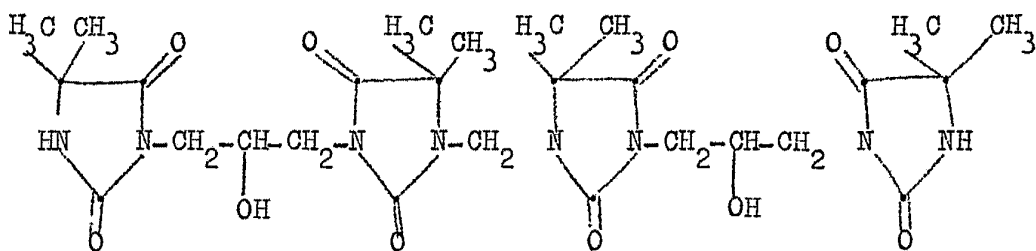
30.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse, en una forma definida, de compuestos de la fórmula

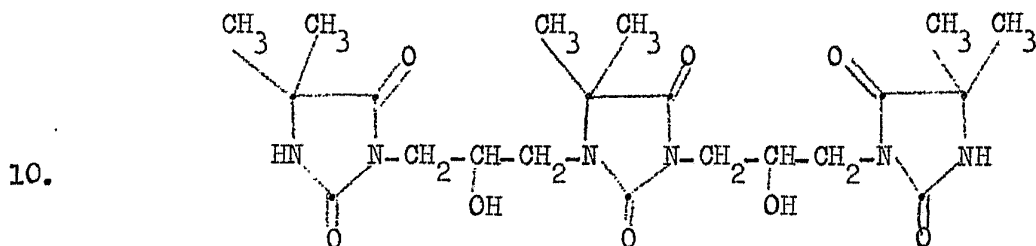


416144

= 40 =

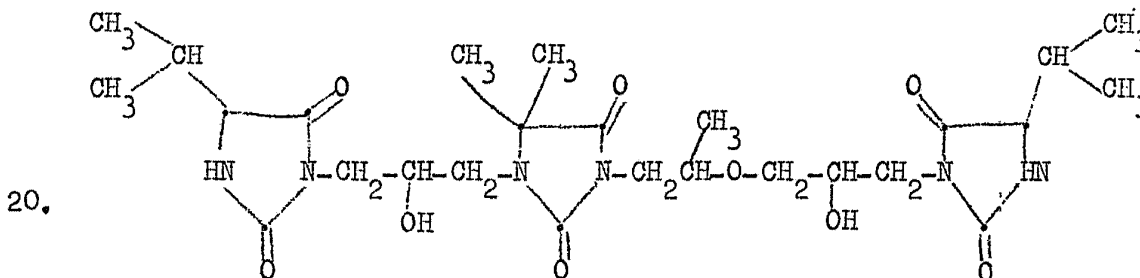


o bien de la fórmula



o bien de la fórmula

15.

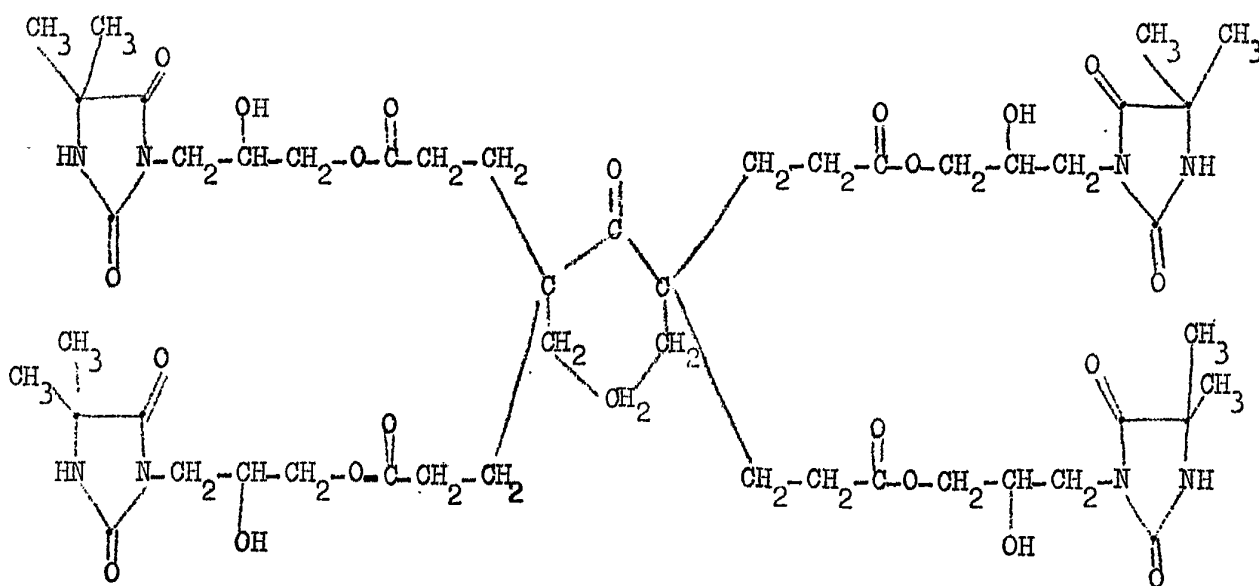


o bien de la fórmula



416144

= 41 =



6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse epiclorohidrina como agente común reactivo con los compuestos definidos en las reivindicaciones anteriores.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de un aceptor de haluro de hidrógeno y con exclusión acetrópica del agua.

10. 8.- Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos poliglicidílicos que contienen N-heterociclos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 41 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 de Junio de 1973.

p.a. JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

