

422081

CASE 3-8599+

Int. Cl.:	C. 07 . D

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

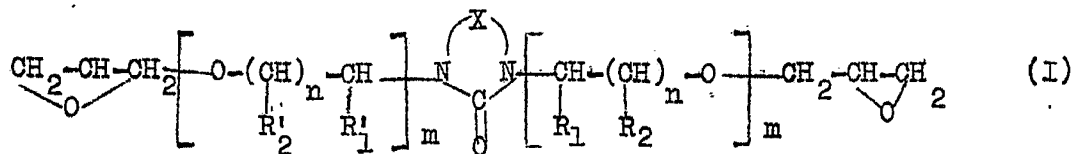
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ETERES DIGLICIDILICOS DE BENZIMIDAZOLONAS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILIA (Suiza)

= , =

MEMORIA DESCRIPTIVA

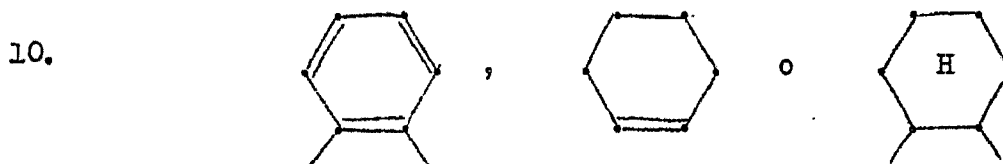
El objeto de la presente invención son nuevos y valiosos éteres diglicídilicos de benzimidazolonas o benzimidazolonas oxoalquiladas, que pueden utilizarse en mezcla con agentes de endurecimiento para resinas epóxicidas, como aminas o anhídridos de ácido carboxílico, en calidad de resinas de colada, electro-resinas, polvos de sinterización, masas de moldeo, resinas de etapa B o resinas para barnices, así como a un procedimiento para la preparación de los nuevos éteres diglicídilicos.

- 5.
- 10. Los éteres diglicídilicos según la invención corresponden a la fórmula general I



en la que

5. X significa un radical bivalente insustituido o sustituido mediante átomos de halógeno, grupos de alquilo inferior o eventualmente mediante un anillo bencénico condensado, de las fórmulas



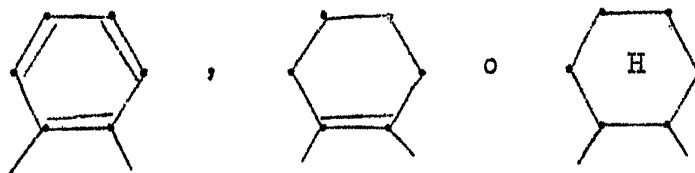
R_1 y R'_1 significan, independientemente entre sí y cada uno, un átomo de hidrógeno o el grupo de metilo,

15. R_2 y R'_2 significan, independientemente entre sí y cada uno, un átomo de hidrógeno, el grupo de metilo, etilo o fenilo o

R_1 y R_2 o bien R'_1 y R'_2 representan juntos el grupo de trimetileno o tetrametileno, y

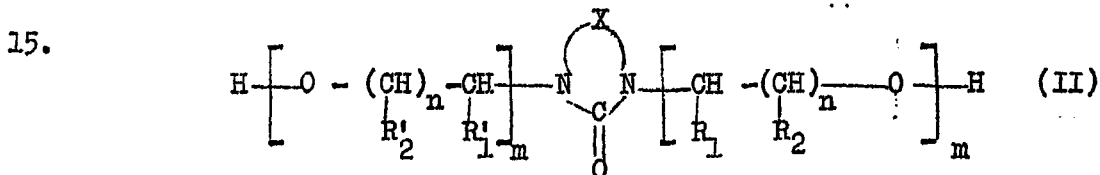
20. n es igual a 0 y
 m es igual a 1 o
 n es igual a 1 y
 m es un número de 1 a 30.

25. De especial interés son los éteres diglicídicos de la fórmula I, en la que X significa un radical bivalente insustituido de las fórmulas



5. R_1 y R'_1 significan cada uno, un átomo de hidrógeno, R_2 y R'_2 significan, independientemente entre sí y cada uno, un átomo de hidrógeno, el grupo de metilo o de fenilo, o R_1 y R_2 o bien R'_1 y R'_2 significan juntos el grupo de tetrametileno, y n es igual a 0 y m es igual a 1 o n es igual a 1 y m significa un número de 1 a 4, de preferencia 1.
- 10.

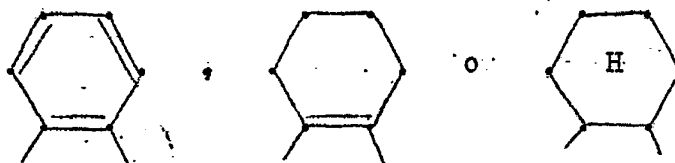
Los éteres diglicidílicos de la fórmula I pueden prepararse al adicionar en forma de por sí conocida en presencia de un catalizador, 2 moles de una epihalohidrina a 1 mol de un compuesto de la fórmula II



en la que

- $X, R_1, R'_1, R_2, R'_2, m$ y n tienen la misma significación que en la fórmula I,
20. y a continuación al deshidrohalogenar el compuesto de halogenohidrina en presencia de agentes desdobladores de hidrácido, como álcalis fuertes, por ejemplo hidróxido de sodio exento de agua o lejía de sosa acuosa, para formar éteres diglicidílicos.
25. De preferencia se parte en este procedimiento de compuestos de la fórmula II, en la que X significa un ra-

dical insustituido de las fórmulas



5. R_1 y R'_1 signifiquen, cada uno un átomo de hidrógeno y R_2 y R'_2 signifiquen, independientemente entre sí y cada uno, un átomo de hidrógeno, el grupo de metilo o de fenilo o
10. R_1 y R_2 o bien R'_1 y R'_2 signifiquen juntos el grupo de tetrametileno, y
- n es igual a 0 y
- m es igual a 1 o
- n es igual a 1 y
15. m signifiquen un número de 1 a 4, en especial 1.

- La adición de la epihalohidrina a los compuestos de la fórmula II puede realizarse no sólo en presencia de catalizadores ácidos sino también alcalinos. Se puede trabajar eventualmente asimismo sin catalizador. En calidad de catalizadores para la adición de epiclorhidrina son sobre todo apropiadas las aminas terciarias, como trietilamina, tri-*n*-propilamina, bencildimetilamina, *N,N'*-di-metilanilina y trietanolamina; las bases de amonio cuaternario, como hidróxido de benciltrimetilamonio; las sales de amonio cuaternario, como cloruro de tetrametilamonio, cloruro de tetraetilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, acetato de benciltrimetilamonio, cloruro de
- 20.
- 25.

metiltrietilamonio; las hidrazinas con 1 átomo de nitrógeno terciario, como 1,1-dimetilhidrazina, que pueden utilizarse asimismo en forma cuaternizada; los haluros alcalinos, como cloruro de litio, cloruro de potasio, cloruro, bromuro o fluoruro de sodio; además las resinas intercambiadoras de iones con grupos amino terciarios o cuaternarios, así como también los intercambiadores de iones con grupos amídicos ácidos.

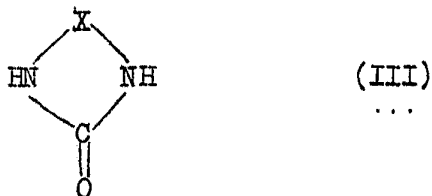
10. Como agentes desdobladores de hidrácido se pueden utilizar además de la lejía de sosa o del hidróxido de sodio exento de ácido asimismo otros reactivos alcalinos fuertes, como hidróxido potásico, hidróxido de bario, hidróxido de calcio, carbonato sódico o carbonato potásico.

15. La adición de la epihalohidrina a los compuestos de la fórmula II puede efectuarse con o sin disolvente con un exceso en epiclorhidrina a temperaturas de hasta 140°C bajo la adición de uno de los catalizadores citados en 30 a 360 minutos. La deshidrohalogenación subsiguiente puede efectuarse de 40 a 70°C con álcalis sólidos o líquidos y eventualmente bajo destilación azeotrópica del agua originada. La separación del haluro alcalino se realiza en forma conocida. Los éteres diglicídicos originados se aíslan mediante destilación del exceso de epihalohidrina y eventualmente del disolvente.

20. En general precipitan como cristalizados brutos en rendimientos de hasta el 100%.

25. Los compuestos de la fórmula II se obtienen en forma conocida al adicionar en presencia de un cataliza-

don apropiado a 1 mol de un compuesto de la fórmula III



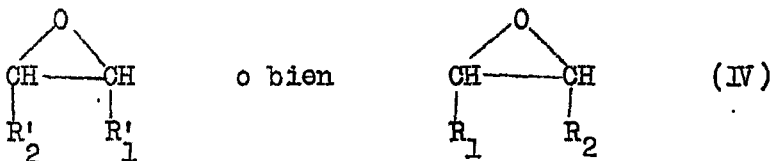
5.

en la que

X tiene la misma significación que en la fórmula I,

2 moles de formaldehído o de 1 a 60 moles de óxido de alquileo de las fórmulas

10.



en las que

15. R_1 , R'_1 , R_2 y R'_2 tienen la misma significación que en la fórmula I.

Los compuestos de la fórmula III utilizados para la preparación de los compuestos 1,3-bis-(hidroxialquílicos) de la fórmula II son benzimidazolonas, tetrahidrobenzimidazolona y hexahidrobenzimidazolidona.

20.

Los compuestos, que corresponden a la fórmula IV son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, óxido de ciclopenteno y óxido de ciclohexeno.

25.

La adición de formaldehído a los dos grupos NH de los compuestos de la fórmula III puede realizarse en presencia de catalizadores ácidos, alcalinos o neutros y también sin catalizadores, para lo cual se utiliza por

equivalente de grupo NH de los compuestos de la fórmula II un escaso exceso molar en formaldehído. La reacción de la adición se realiza de preferencia en un medio de reacción débilmente alcalino o débilmente ácido, con lo que la reacción de adición se realiza ya a temperatura ambiente y puede elevarse la temperatura de reacción hasta 100°C.

5. La adición de un óxido de alquileo de la fórmula IV a compuestos de la fórmula III puede realizarse no sólo en presencia de catalizadores alcalinos sino también neutros. Esta reacción de adición transcurre asimismo sin catalizadores. La temperatura de reacción asciende en esta reacción de adición en general entre 50 y 180°C.

10. Ambas reacciones de adición pueden realizarse asimismo bajo presión, calentando en un autoclave. De preferencia la reacción de adición se realiza en un disolvente orgánico, como dimetilformamida, tolueno, dioxano o hidrocarburos halogenados.

15. Sin embargo se utiliza de preferencia en la preparación de los compuestos 1,3-bis-(hidroxialquílicos) de la fórmula II, en los que m es igual a 1, catalizadores alcalinos, como cloruro de tetraetilamonio o aminas terciarias. También puede utilizarse para esta reacción de adición, con éxito, haluros alcalinos, como cloruro de litio o cloruro de sodio, también transcurre sin catalizadores.

20. En la obtención de los compuestos de la fórmula II, en los que m es superior a 1, se parte de preferencia de los compuestos hidroxialquílicos simples de la

fórmula II, en la que m es igual a 1, y la adición se realiza en presencia de catalizadores ácidos diferentes de óxido de alquileo a los dos grupos OH.

5. En calidad de catalizadores ácidos son apropiados en la reacción de adición en especial los ácidos Lewis, como por ejemplo $AlCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 y sus complejos con compuestos orgánicos.

10. En calidad de catalizadores alcalinos y neutros se utiliza los mismos que en la reacción de adición de epihalohidrina.

15. Las hexahidrobenzimidazolidonas de la fórmula II 1,3-bis-hidroalquil-substituídos pueden obtenerse asimismo a partir de los derivados de benzimidazolona o tetrahidrobenzimidazolona substituídos correspondientes mediante hidrogenación catalítica, en donde puede realizarse la hidrogenación en forma conocida no sólo sin presión sino también bajo presión.

20. Los compuestos diglicídílicos de la fórmula I según la invención reaccionan con los endurecedores usuales para los compuestos epóxidos. Se pueden reticular o bien endurecer además mediante adición de tales endurecedores análogamente a otros compuestos epóxidos polifuncionales. Como tales endurecedores pueden entrar en consideración compuestos básicos o ácidos.

25. Como endurecedores apropiados, se citan por ejemplo: las aminas o amidas, como aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo monoetanolamina, etilenodiamina, hexametenodiamina, trimetilhexametenodiamina, dieti-

- lenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, N,N-dimetilpropilenodiamina-1,3, N,N-dihidroxipropileno-diamino-1,3, 2,2-bis(4'-aminociclohexil)propano, 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)-ciclohexilamina ("Isophorondiamin")
5. bases de Mannich, como 2,4,6-tris(dimetilaminoetil)-fenol; m-fenilenodiamina, p-fenilenodiamina, bis(4-aminofenil)metano, bis(4-aminofenil)sulfona, m-xililenodiamina; aductos de acrilonitrilo o monoepóxidos, como óxido de etileno u óxido de propileno, polialquilenopoliaminas,
10. como dietilenotriamina o trietilenotetramina; aductos de poliaminas, como dietilenotriamina o trietilenotetramina, en exceso y poliepóxidos, como éteres diometanopoliglicidílicos; cetiminas, por ejemplo de acetona y metiletilcetona y bis(p-aminofenil)-metano; aductos de
15. monofenoles o polifenoles y poliaminas; poliamidas, en especial las de poliaminas alifáticas, como dietilenotriamina o trietilenotetramina, y ácidos grasos trimerizados o dimerizados insaturados, como ácido graso de aceite de linaza dimerizado (VERSAMID); polisulfuros polímeros
20. (THIOKOL); diciandiamida, resinas de anilina-formaldehído, fenoles polivalentes, por ejemplo resorcina, 2,3-bis(4-hidroxifenil)propano o resinas de fenol y formaldehído; trifloruro de boro y sus complejos con compuestos orgánicos, como complejos de BF_3 -éter y complejos de BF_3 -amina, por ejemplo complejo de BF_3 -monoetilamina; complejo de acetoacetanilida- BF_3 ; ácido fosfórico; fosfito trifénico; ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido Δ^4 -tetrahidofáltico, anhídrido de ácido hexahi-
- 25.

- droftálico, anhídrido de ácido 4-metilhexahidro ftálico, anhídrido de ácido 3,6-endometilen- Δ^4 -tetrahidroftálico, anhídrido de ácido 4-metil-3,6-endometilen- Δ^4 -tetrahidroftálico(=metilnadicanhidrid), anhídrido de ácido 3,4,5, 6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen- Δ^4 -tetrahidroftálico,
5. anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido adípico, anhídrido de ácido trimetiladípico, anhídrido de ácido azelaico, anhídrido de ácido sebácico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido dodecenilsuccínico; dianhídrido de ácido piromelítico o mezclas de tales anhídridos.
- 10.

- En el endurecimiento se puede utilizar además aceleradores de endurecimiento, es decir en la utilización de poliamidas, diciandiamidas, polisulfuros polímeros o anhídridos de ácido policarboxílico como endurecedores;
15. tales aceleradores son por ejemplo: las aminas terciarias, sus sales o compuestos de amonio cuaternarios, por ejemplo, 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol, bencildimetilamina, 2-etil-4-metil-imidazol, fenolato de triamilamonio; o alcoholatos de metal alcalino, como por ejemplo hexantriolato de sodio.
- 20.

- Objeto de la invención son también mezclas endurecibles, que contienen un compuesto diglicidílico de la fórmula I según la invención, eventualmente junto con otros compuestos poliepóxidos, y además agentes de endurecimiento para resinas epóxicas, como poliaminas o anhídridos de ácido policarboxílico.
- 25.

Los compuestos diglicidílicos según la invención o bien sus mezclas con otros compuestos formulopóxidos y/o endurecedores pueden utilizarse antes del endureci-

miento con agentes de modificación usuales, como dilu-
tes, agentes de relleno y agentes de refuerzo, pigmentos,
colorantes, plastificantes, barnices de igualación, agen-
tes tixotrópicos, materias ignífugas, agentes de desmol-
deo.

5.

En calidad de diluyente, agente de refuerzo,
agente de carga y pigmento, que pueden incorporarse en las
mezclas endurecibles según la invención, se citan, por
ejemplo: alquitrán de hulla, bitumen, fibras de vidrio,
10. fibras de boro, fibras de carbono, celulosa, polvo de po-
lietileno, polvo de polipropileno, mica, asbesto, polvo
de cuarzo, polvo de plomo, trihidrato de óxido de aluminio,
polvo de creta, yeso, trióxido de antimonio, bentonita,
15. aerogel de ácido silícico (AEROSIL), litoponas, esparto
pesado, dióxido de titanio, hollín, grafito, óxido de
hierro o polvo metálico, como polvo de aluminio o polvo
de hierro.

15.

En calidad de disolventes orgánicos son apropia-
dos para la modificación de las mezclas endurecibles por
ejemplo tolueno, xileno, n-propanol, acetato de butilo,
20. acetona, metiletilcetona, alcohol diacetónico, éter mo-
nometílico, éter monoetílico y éter monobutílico de eti-
lenglicol.

20.

En especial para la aplicación sobre el campo
de lacas, los compuestos diglicídílicos nuevos pueden
además esterificarse parcial o totalmente en forma cono-
cida con ácidos carboxílicos, como ácidos grasos en espe-
cial superiores e insaturados. Además es posible adicio-
nar a tales formulaciones de resina de laca otras resinas

25.

sintéticas endurecibles, por ejemplo fenoplastos o aminoplastos.

- Las mezclas endurecibles pueden utilizarse en estado sin carga o cargado, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como resinas para laminado, agentes de recubrimiento, lacas, resinas de impregnación, resinas de inmersión, resinas de colada, masas de moldeo, polvos de sinterización, masas para recubrimiento por extensión, y masas para espatular, masas de solería plástica, masas para la imbibición y el aislado para las electrotécnicas, adhesivos para la preparación de tales productos.

- Las piezas moldeadas endurecidas a partir de estas resinas muestran buenas propiedades mecánicas, una buena termoestabilidad y buenas propiedades eléctricas.

1. Preparación de las materias de partida

Ejemplo A: 1,3-bis-(2'-hidroxiethyl)-bencimidazolona.

- A una solución de 402 g de bencimidazolona (3,0 moles) y 3 g de cloruro de litio en 1200 g de dimetilformamida se adiciona a gotas a una temperatura de 140°C a 148°C (temperatura de baño 145°C a 150°C) en el término de 110 minutos una solución de 269,4 g de óxido de eteno (6,12 moles) en 300 g de dimetilformamida. Después de otros 40 minutos de tiempo de reacción desde 140°C a 145°C finaliza la reacción. La mezcla de reacción se concentra hasta sequedad a 20 torr en el evaporador rotativo y el residuo obtenido se seca posteriormente a 90°C bajo 20 torr. Se obtiene 645 g de un polvo amarillo (96,8% de la teoría) con un punto de fusión de 145°C a

158°C.

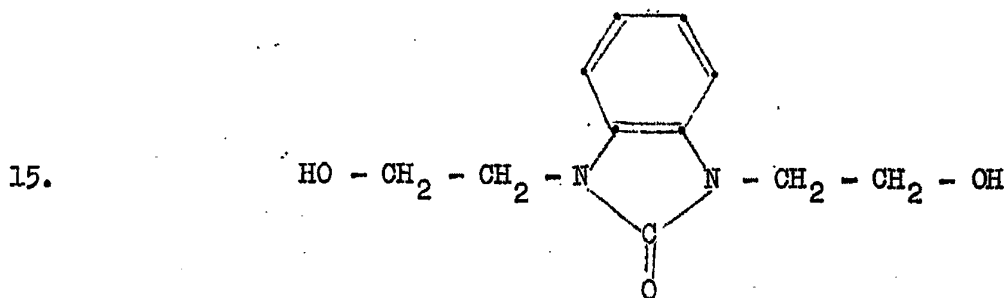
El producto bruto puede purificarse mediante recristalización en agua en proporción 1:2; se obtiene la substancia pura en 76,9% de rendimiento. El producto

5. funde a 161,2° a 163,4°C.

Análisis elemental:

	<u>Hallado:</u>	<u>Calculado:</u>
	59,56 % C	59,45 % C
	6,42 % H	6,35 % H
10.	12,59 % N	12,60 % N

El espectro de resonancia protonmagnético (H-NMR) es compatible con la estructura siguiente:



Ejemplo B: 1,3-bis-(2'-hidroxi-n-propil)-bencimidazolona.

20. A una solución de 67,0 g de bencimidazolona (0,5 moles) y 1,0 g de cloruro de litio en 150 cc de dimetilformamida se adiciona a gotas en el término de 135 minutos a una temperatura de 130°C-140°C (temperatura de baño 150°C-162°C) 61,0 g de óxido de propeno. Después

25. de 35 minutos el producto de reacción se trata con 10 g de carbón activo y tras otros 15 minutos se filtra caliente. El filtrado claro, de color pardo, se concentra en el evaporador rotativo a 90°C bajo vacío de trompa

de agua y a continuación se seca a 90°C y 10⁻¹ torr hasta constancia de peso.

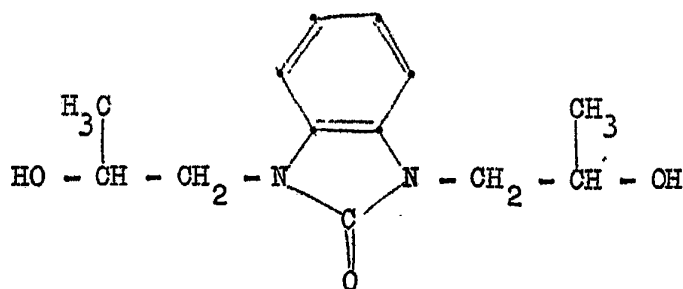
5. Se obtiene 124,7 g de un producto bruto cristalino, de color pardo grisáceo (99,6% de la teoría), que se purifica mediante recristalización en agua; su punto de fusión asciende a 149° a 152°C.

Análisis elemental:

	<u>Calculado:</u>	<u>Hallado</u>
10.	62,20 % C	62,38 % C
	7,07 % H	7,25 % H
	11,26 % N	11,19 % N

El espectro de H-NMR concuerda con la estructura siguiente:

15.

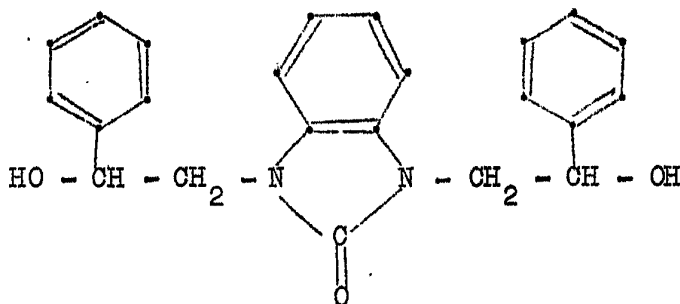


20. Ejemplo C: 1,3-bis-(2'-hidroxi-2'-fenil-etil)-bencimidazolona.

25. 335 g de bencimidazolona (2,5 moles) y 601 g de óxido de estireno (5,0 moles) se disuelven en 1000 cc de dimetilformamida y se lleva a reacción de 120°C a 163°C (temperatura de baño 140°C) en presencia de 5 g de cloruro de litio, con lo que la mezcla de reacción reacciona en forma exotérmica. La reacción finaliza después de 2 horas y 44 minutos, y el producto de reacción se concentra en el evaporador rotativo a 120°C/20 torr. A continua-

ción se seca a 10^{-1} torr hasta constancia de peso. Se obtienen 921,8 g de un producto de color pardo, claro (98,5% de la teoría). El espectro de H-NMR concuerda esencialmente con la siguiente estructura:

5.



10. Ejemplo D: 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-tetrahidrobencimidazolona.

Una mezcla de 69,1 g de tetrahidrobencimidazolona (0,5 moles), 46,3 g de óxido de etileno (1,05 moles), 0,5 g de cloruro de litio y 250 cc de dimetilformamida se deja reaccionar durante 5 horas de 121°C a 128°C

15.

en un autoclave. El producto de reacción de color pardo, claro, se concentra en el evaporador rotativo a 100°C bajo vacío de trompa de agua y a continuación se seca a 100°C y 10^{-1} torr hasta constancia de peso. Se obtiene 123 g

20.

de un producto bruto cristalino, de color pardo (99,9% de la teoría), que se purifica mediante recristalización en isopropanol. Punto de fusión del producto puro: 152,4-155,4°C.

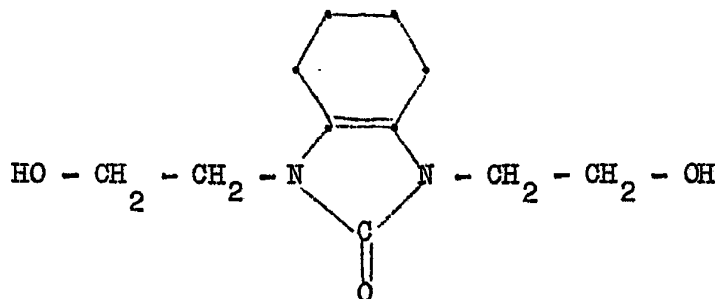
Análisis elemental:

25.

<u>Hallado:</u>	<u>Calculado:</u>
58,35% C	58,39 % C
8,10% H	8,02 % H
12,22% N	12,38 % N

El espectro de H-NMR es compatible con la estructura siguiente:

5.



Ejemplo E: 1,3-bis-(2'-hidroxi-n-propil)-tetrahidrobencimidazolona..

10.

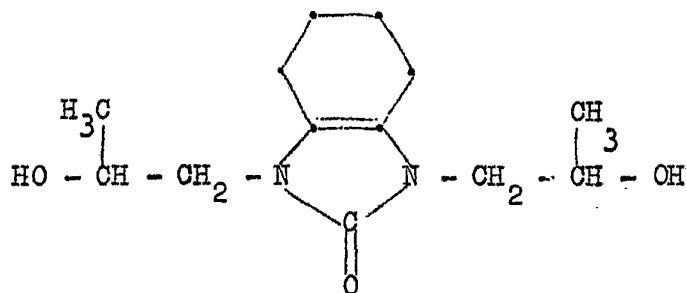
Una mezcla de 276,4 g de tetrahidrobencimidazolona (2,0 moles), 244 g de óxido de propileno (4,2 moles) 2 g de cloruro de litio y 500 cc de dimetilformamida se deja reaccionar en el autoclave análogamente al ejemplo D.

15.

El procedimiento se realiza de acuerdo con el ejemplo D, y se obtiene 492 g de un producto altamente viscoso, pardo, claro, (96,7% de la teoría).

El espectro de H-NMR concuerda esencialmente con la estructura siguiente:

20.

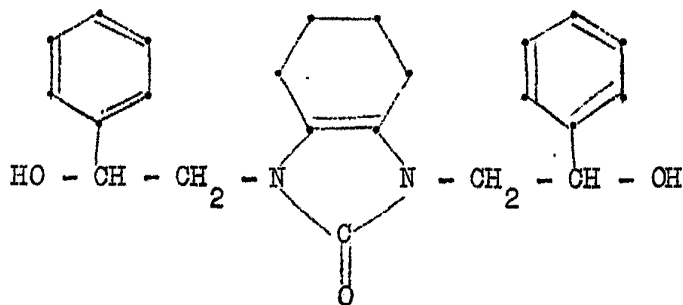


Ejemplo F: 1,3-bis-(2'-hidroxi-2'-fenil-etil)-tetrahidrobencimidazolona.

25.

Una mezcla de 27,6 g de tetrahidrobencimidazolona-

- na (0,2 moles), 48,1 g de óxido de estireno (0,4 moles), 0,3 g de cloruro de litio y 80 cc de dimetilformamida se dejan reaccionar durante 4 1/2 horas a 135°C-156°C de temperatura interior (temperatura exterior 166°C). La solución turbia se filtra y el filtrado claro se concentra en el evaporador rotativo a 130°C bajo vacío de trompa de agua. A continuación se seca a 130°C y 10^{-1} torr hasta constancia de peso. Se obtienen 71,4 g de un producto sólido, de color pardo (94,3% de la teoría) cuyo espectro de H-NMR concuerda esencialmente con la estructura siguiente:
- 5.
- 10.



Ejemplo G: 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-hexahidrobencimidazolona.

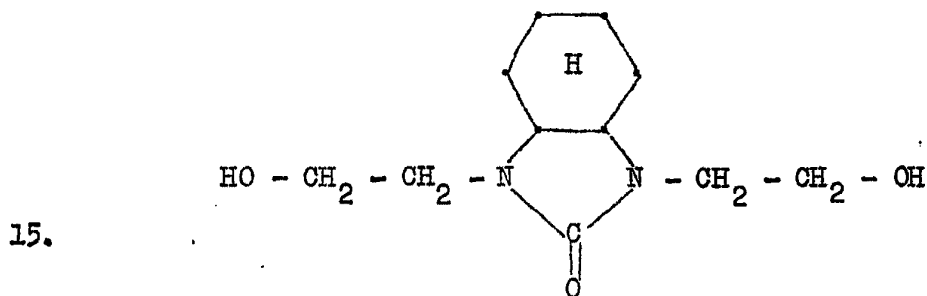
- 45,2 g de 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-tetrahidrobencimidazolidona (0,2 moles), preparado según el ejemplo D, se disuelven en 200 cc de alcohol etílico absoluto y se hidrogena en presencia de 5 g de níquel Raney durante 12 horas a 120°C y 140 atmósferas de presión. La mezcla de reacción se filtra y el filtrado se concentra en el evaporador rotativo a 90°C bajo vacío de trompa de agua. Se seca a 90°C y 10^{-1} torr hasta constancia de peso y se obtiene 43,9 g de un producto turbio, viscoso, de color gris ver-
- 20.
- 25.

doso (96,3% de la teoría), que puede purificarse mediante destilación en vacío ($K_p 0,6 = 213^\circ - 216^\circ\text{C}$). Rendimiento puro: 89,6% de la teoría.

Análisis elemental:

5.	<u>Hallado:</u>	<u>Calculado:</u>
	57,95% C	57,87% C
	9,07% H	8,83% H
	12,03% N	12,27% N

10. El espectro de H-NMR concuerda con la fórmula estructural siguiente:



Ejemplo H: 1,3-bis-(hidroximetil)-tetrahidrobencimidazolona,

20. Una mezcla de 552,1 g de tetrahidrobencimidazolona (4,0 moles) y 681,8 g de formaldehído acuoso al 37% (8,4 moles) se regula a pH de 8 con lejía de sosa l n y se lleva a reacción de 59° a 72°C. Después de 10 minutos se ha disuelto casi la totalidad y se adicionan 100 cc de agua. La reacción finaliza después de 4 horas, el producto de reacción se enfría y a continuación se aísla mediante filtración la substancia separada por cristalización.

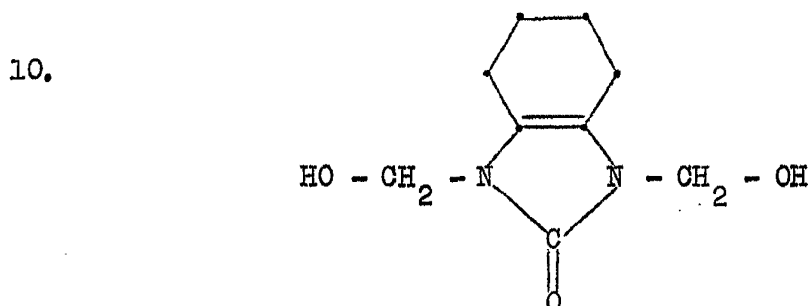
25. Se seca a 60°C/20 torr y se obtiene 667 g de un compuesto parduzco, cristalino (84,1% de la teoría) con un punto de fusión de 153°-155°C. Del agua madre puede aislarse toda-

vía otra dosis del producto deseado.

Análisis elemental:

	<u>Hallado:</u>	<u>Calculado:</u>
5.	54,57 % C	54,53 % C
	7,15 % H	7,12 % H
	14,28 % N	14,13 % N

El nuevo diol corresponde según ello a la fórmula siguiente:



15. Ejemplo I: 1,3-bis-(hidroximetil)-bencimidazolona.

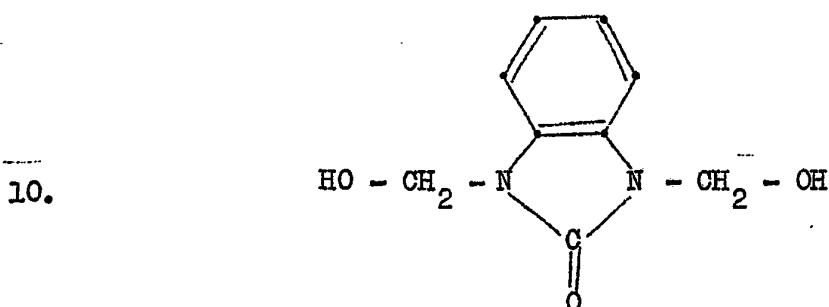
40 g de bencimidazolona (0,3 moles), 0,5 g de borax y 63 g de formaldehido acuoso al 30% (0,63 moles) se regulan lentamente. Después de 7 minutos, 16 minutos, 44 minutos y 54 minutos se adicionan, cada vez, 10 cc de agua y la temperatura interior se eleva en el término de 44 minutos a 90°C. A esta temperatura se deja reaccionar todavía durante otros 15 minutos, con lo que se origina una solución clara, de color pardo oscuro. A continuación se enfria y el producto separado por cristalización se filtra y se lava con agua. El cristalizado se seca a 80°C/20

25.

Análisis elemental:

<u>Hallado:</u>	<u>Calculado:</u>
55,6 % C	55,66 % C
5,0 % H	5,19 % H
14,4 % N	14,43 % N

5. El espectro de H-NMR concuerda con la estructura siguiente:



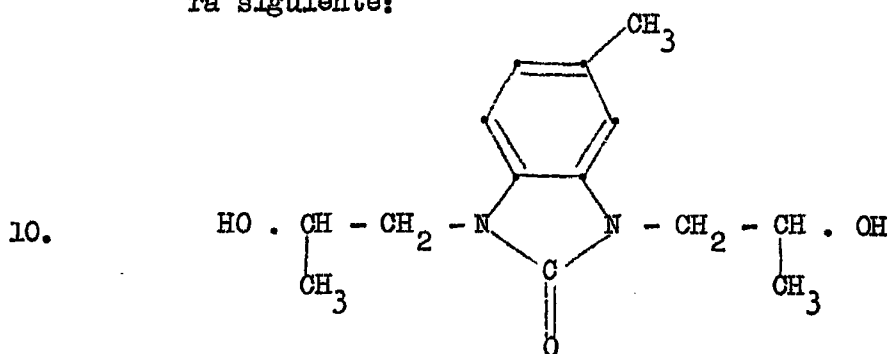
Ejemplo J: 1,3-bis-(2'-hidroxi-n-propil)-5-metil-bencimidazolona.

15. A una solución de 74,5 g de 5-metil-bencimidazolona (0,5 moles) y 1 g de cloruro de litio en 150 cc de dimetilformamida se adiciona a gotas a una temperatura de 132°C a 142°C, 59,3 g de óxido de propileno (1,02 moles). Después de otra hora finaliza la reacción y la mezcla de
20. reacción se concentra en el evaporador rotativo a 90°C y vacío de trompa de agua. A continuación, el producto se seca a 90°C y 10^{-1} torr hasta constancia de peso. Se obtiene 126,8 g de un polvo cristalino, parduzco (96% de la teoría). Mediante dos recristalizaciones en agua se obtiene
25. cristales incoloros con un punto de fusión de 124,4 a -126°C y los datos analíticos siguientes:

Análisis elemental:

<u>Hallado:</u>	<u>Calculado:</u>
63,57 % C	63,61 % C
7,72 % H	7,63 % H
10,66 % N	10,60 % N

5. El espectro de H-NMR concuerda con la estructura siguiente:



2. Preparación del éter diglicidílico

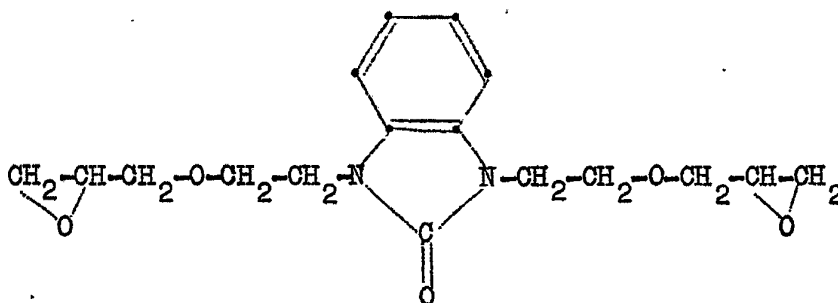
Ejemplo 1: 1,3-bis-(2'-glicilidoxietil)-bencimidazolona.

15. Se agita durante 30 minutos a 90°C una mezcla de 666,6 g de la 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-bencimidazolona (3,0 moles) preparada según el ejemplo A, 5550 g de epíclorhidrina (60 moles) y 8,0 g de cloruro de tetrametilamonio. La mezcla se enfría a 60°C, y se adiciona a gotas
20. en el término de 3 horas bajo agitación y vacío de trompa de agua débil 576 g de lejía de sosa acuosa al 50% (7,2 moles). Luego el agua que se halla en la mezcla de reacción se elimina mediante destilación azeotrópica en continuo. Tras la adición a gotas se destila todavía durante
25. otros 35 minutos, a continuación se enfría a temperatura ambiente, se filtra la sal común precipitada y se sacude la solución de epíclorhidrina con 200 cc de agua. Tras separación de la fase acuosa se concentra la solu-

ción de epíclorhidrina a 80°C en vacío de trompa de agua. A continuación, el producto se seca a 100°C y 10⁻¹ torr hasta constancia de peso.

5. Se obtiene 1002 g (99,9% de la teoría) de una resina viscosa, parduzca, con un contenido de epóxido de 5,78 equivalentes epóxidos/kg (96,7% de la teoría). El contenido total de cloro del producto bruto asciende a 1,6%. La resina epóxida obtenida corresponde según los datos analíticos a la fórmula siguiente:

10.



15.

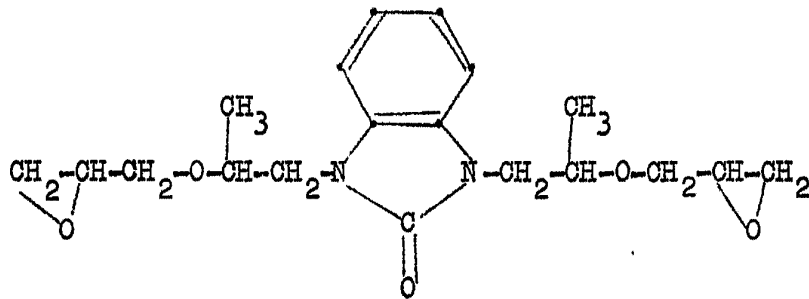
Ejemplo 2: 1,3-bis-(2'-glicidiloxipropil)-bencimidazolona.

20. 125,2 g de la 1,3-bis-(2'-hidroxipropil)-bencimidazolona (0,5 moles) preparada sobre el ejemplo B, 925 g de epíclorhidrina (10 moles) y 1,5 g de cloruro de tetrametilamonio se agitan a 90°C durante 1,5 horas. A continuación se enfría a 60°C y se adiciona a gotas, análogamente al ejemplo 1, en el término de 3 horas 100 g de lejía de sosa acuosa al 50% (1,25 moles) y el agua de reacción se elimina continuamente mediante destilación circulante azeotrópica.
25. Para completar la reacción se deja destilar todavía durante 30 minutos, a continuación se enfría a temperatura ambiente, se filtra de la sal común originada y la solución de epíclorhidrina se lava con 100 cc de agua. La

- fase acuosa se separa, la solución de epíclorhidrina se concentra a 80°C en vacío de trompa de agua y a continuación se seca el producto a 80°C y 10⁻¹ torr hasta constancia de peso. Se obtienen 177,7 g (98,1% de la teoría)
5. de una resina viscosa, clara, de color pardo rojizo, cuyo contenido epóxido asciende a 4,90 equivalentes de epóxido/kg (88,8% de la teoría).

La resina epóxida obtenida corresponde según los datos analíticos a la fórmula siguiente:

10.



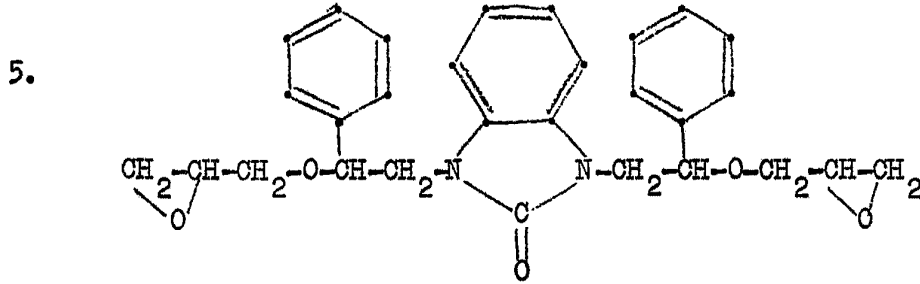
15.

Ejemplo 3: 1,3-bis-(2'-glicidiloxi-2'-fenil-etil)-bencimidazolona.

- Una solución de 299,6 g de la 1,3-bis-(2'-hidroxi-2'-fenil-etil)-bencimidazolona (0,8 moles) preparada según el ejemplo G, 1480 g de epíclorhidrina (16,0 moles)
20. y 4 g de cloruro de tetrametilamonio se agita durante 30 minutos a 90°C. Análogamente al ejemplo 1 se adiciona a gotas a 60°C en el término de 2 horas y 40 minutos 153,6 g de lejía de sosa acuosa al 50% y se deja destilar todavía
25. durante 45 minutos. Se elabora según el ejemplo 1, y se obtiene 388,7 g (99,9% de la teoría), de una resina parduzca, de alta viscosidad con un contenido epóxido de 3,52 equivalentes epóxidos/kg (85,6% de la teoría). El conteni-

do de cloro asciende a 0,9%.

La resina epóxida obtenida corresponde según datos analíticos a la fórmula siguiente:

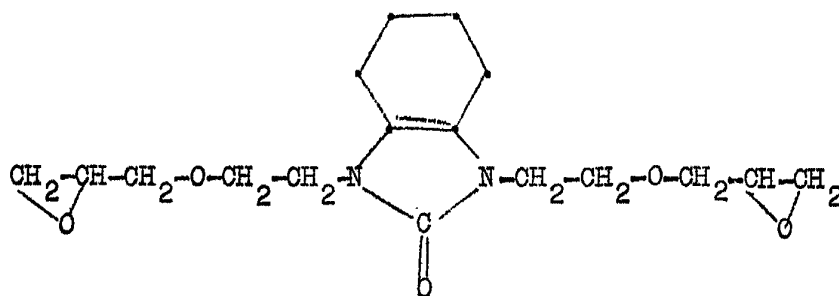


10. Ejemplo 4: 1,3-bis-(2'-glicidiloxi-etil)-tetrahidrobencimidazolona.

15. Una mezcla de 226,2 de la 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-tetrahidrobencimidazolona (1,0 moles) preparado según el ejemplo D, 1850 g de epíclorhidrina (20 moles) y 1,5 g de cloruro de tetrametilamonio se agitan a 90°C durante 1 hora y 10 minutos. A continuación se enfría a 60°C y se adiciona a gotas, análogamente al ejemplo 1, en el término de 2,5 horas 176 g de lejía de sosa acuosa al 50% bajo agitación y separación de agua. La elaboración se efectúa según el ejemplo 1 y se obtienen 317 g de una

20. resina viscosa, clara, parduzca (93,7% de la teoría), cuyo contenido epóxido asciende a 5,72 equivalentes de epóxido/kg (96,8% de la teoría).

La resina epóxida obtenida corresponde según datos analíticos a la fórmula siguiente:

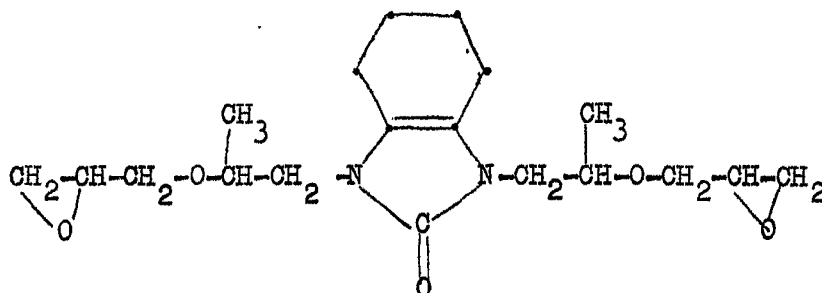


5.

Ejemplo 5: 1,3-bis-(2'-glicidiloxi-n-propil)-tetrahydrobencimidazolona.

10. 476,8 g de la 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-tetrahydrobencimidazolona (1,875 moles) preparada según el ejemplo E, 3470 g de epíclorhidrina (37,5 moles) y 3 g de cloruro de tetrametilamonio se agitan a 90°C durante 1 hora. Luego se enfría a 60°C y se adiciona en el término de 125 minutos análogamente al ejemplo 1 360 g de lejía de sosa acuosa al 50% (4,5 moles) bajo separación de agua.
15. Se elabora luego como en el ejemplo 1 y se obtiene 643 g de una resina viscosa, clara (93,6% de la teoría), cuyo contenido epóxido asciende a 4,89 equivalentes epóxidos por kg (89,6% de la teoría).

20. La resina epóxida corresponde según datos analíticos a la fórmula siguiente:



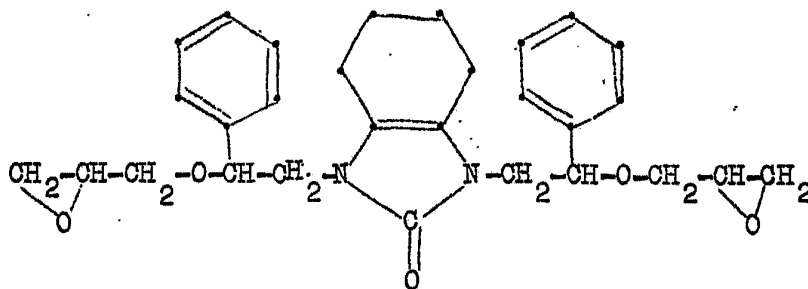
25.

Ejemplo 6: 1,3-bis-(2'-glicidiloxi-2'-fenil-etil)-tetra-

hidrobencimidazolona.

5. Una mezcla de 37,8 g de la 1,3-bis-(2'-hidroxi-2'-fenil-etil)-tetrahidrobencimidazolona (0,1 moles) preparado según el ejemplo F. 185 g de epiclorhidrina (2,0 moles) y 0,15 g de cloruro de tetrametilamonio se agitan durante 1 hora a 90°C. Análogamente al ejemplo 1 se adiciona a gotas en el término de 104 minutos 19,2 g de lejía de sosa acuosa al 50% (0,24 moles) a 60°C y el agua de reacción se elimina circulando bajo destilación azeotrópica.
10. Se elabora según el ejemplo 1 y se obtiene 48,4 g de una resina de color pardo rojizo, de alta viscosidad (98,3% de la teoría) con un contenido epóxido de 3,19 equivalentes epóxidos por kg.

15. La resina epóxida obtenida corresponde según datos analíticos a la fórmula siguiente:



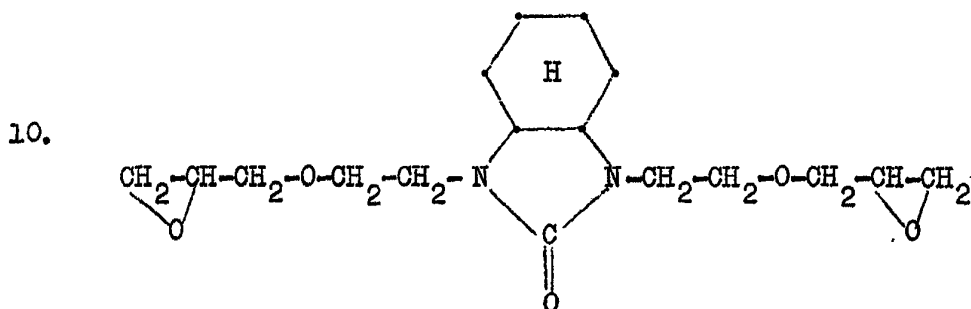
20. Ejemplo 7: 1,3-bis-(2'-glicidiloxietil)-hexahidrobencimidazolidona.

25. 45,2 g de la 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-hexahidrobencimidazolidona (0,2 moles) preparado según el ejemplo G. 390 g de epiclorhidrina (4,0 moles) y 0,4 g de cloruro de tetrametilamonio se agitan a 90°C durante 1 hora. Se enfría a 60°C y se adiciona a gotas bajo buena agitación y circulación de agua en el término de 2 horas 38,4 g de

lejía de sosa, acuosa al 50% (0,48 moles). La elaboración se efectúa según el ejemplo 1. Se obtienen 58,9 g de una resina viscosa, parduzca (86,5% de la teoría), el contenido epóxido asciende a 4,95 equivalentes de epóxido/kg (84,2% de la teoría).

5.

La resina epóxida obtenida corresponde según datos analíticos a la fórmula siguiente:



Ejemplo 8: 1,3-bis-(glicidiloximetil)-bencimidazolona.

15.

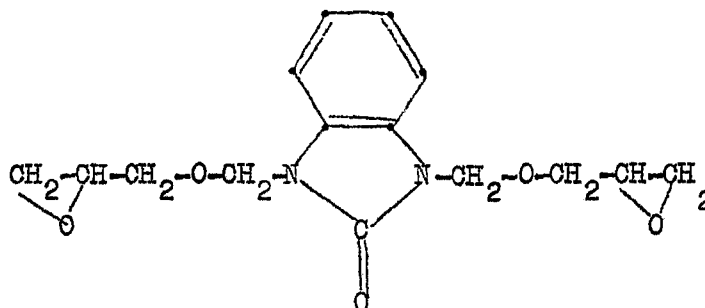
194,2 g de 1,3-bis-(hidroximetil)-bencimidazolona (1 mol) preparado según el ejemplo 1, 1950 g de epíclorhidrina (20 moles) y 3,0 g de cloruro de tetrametilamonio se agitan a 90°C durante 40 minutos. Luego se enfría a 60°C y se adicionan 176 g de lejía de sosa acuosa al 50% (2,2 moles) bajo buena agitación y separación de agua según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, y también se elabora según el ejemplo 1.

20.

Se obtienen 260 g de una resina viscosa, clara, de color amarillo (84,9% de la teoría) con 6,46 equivalentes epóxidos/kg (98,9% de la teoría).

25.

Los datos analíticos de la resina epóxida corresponden a la fórmula siguiente:



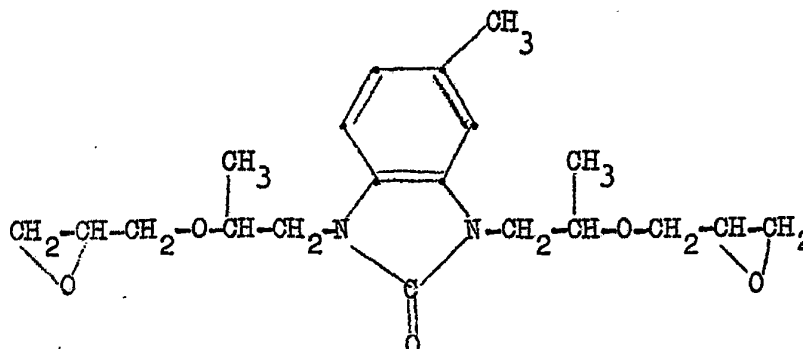
5.

Ejemplo 9: 1,3-bis-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5-metil-bencimidazolona.

10. Análogamente al ejemplo 1 se agitan a 90°C 66,1 g de 1,3-bis-(2'-hidroxipropil)-5-metil-bencimidazolona (0,25 moles) preparados según el ejemplo J, 463 g de epíclorhidrina (5,0 moles) y 1 h de cloruro de tetrametilamónio. Luego se enfría a 60°C y bajo destilación azeotrópica en continuo y separación de agua se adiciona a gotas en el término de 2 horas y 50 minutos 50 g de lejía de sosa

15. acuosa al 50% (0,625 moles). Se elabora como en el ejemplo 1 y se obtiene en 90,3% de rendimiento (85 g) una resina viscosa, de color ocre con 4,4 equivalentes epóxidos/kg (82,9% de la teoría).

20. Los datos analíticos de la resina epóxida corresponden a la fórmula siguiente:



25.

Ejemplo de aplicación

Ejemplo I

5. A partir de 100 partes de la 1,3-bis-(2'-glicidiloxietil)-bencimidazolona preparada según el ejemplo 1 y 34,2 partes de 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, que es obtenible bajo la marca "Laromin C 260", se prepara a 40°C una mezcla homogénea, clara. Esta mezcla se vierte en un molde de aluminio precalentado a 40°C. El endurecimiento se efectúa en 20 horas a 40°C y en 6
10. horas a 100°C. El cuerpo moldeado así obtenido muestra las propiedades mecánicas siguientes:
- Resistencia a la flexión (VSM 77103): 16,3 - 17,8 kp/mm²
Flexión (VSM 77103): 11,1 - 15,0 mm
Resistencia al impacto (VSM 77105): 12,8 - 16,5 kp.cm/cm²
15. Estabilidad de forma en caliente según Martens (DIN 53458): 71°C
Absorción de agua (4 días: 20°C): 1,41 %

Ejemplo II

20. Una mezcla homogénea a partir de 100 partes de la 1,3-bis-(2'-glicidiloxi-n-propil)-bencimidazolona preparada según el ejemplo 2 y 71,6 partes de anhídrido de ácido hexahidroftálico se vierte en moldes de aluminio precalentados a 90°C y se endurece en 2 horas a 90°C, 2 horas a 120°C y 16 horas a 150°C. Se obtiene un cuerpo
25. moldeado exento de burbujas con las propiedades mecánicas siguientes:
- Resistencia a la flexión (VSM 77103): 13,9 - 15,3 kp/mm²
Flexión (VSM 77103): 9,5 - 9,8 mm
Resistencia al impacto (VSM 77105): 9,0 - 9,8 kp.cm/cm²

Estabilidad de forma en caliente según Martens (DIN 53458): 71°C
Absorción de agua (4 días: 20°C): 0,44 %

Ejemplo III

5. De acuerdo con el ejemplo de aplicación II se endurece en un molde aluminio una mezcla homogénea de 100 partes de la 1,3-bis-(2'-glicidiloxi-2'-fenil-etil)-bencimidazolona obtenido según el ejemplo 3 y 46 partes de anhídrido de ácido hexahidroftálico. Condiciones del endurecimiento: 2 horas a 80°C, 2 horas a 120°C y 18 horas a 150°C. Se obtiene un cuerpo moldeable exento de burbujas con las propiedades eléctricas siguientes:

Resistencia a corrientes parásitas

(VDE 0303) = KA 3c

15. Estabilidad al arco eléctrico

(DIN 53484) = I 4

Ejemplo IV

20. 100 partes de la 1,3-bis-(2'-glicidiloxietil)-tetrahydrobencimidazolidona obtenida según el ejemplo 4 y 83,6 partes de anhídrido de ácido hexahidroftálico se deslijan a 80°C para formar una mezcla homogénea y se cuele en molde aluminio precalentado a 80°C.

Condiciones del endurecimiento: 6 horas a 80°C, 6 horas a 100°C, 2 horas a 120°C y 16 horas a 150°C.

25. El cuerpo moldeado obtenido muestra las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión (VSM 77103): 13,4 - 14,9 kp/mm²

Flexión (VSM 77103): 6,4 - 9,5 mm

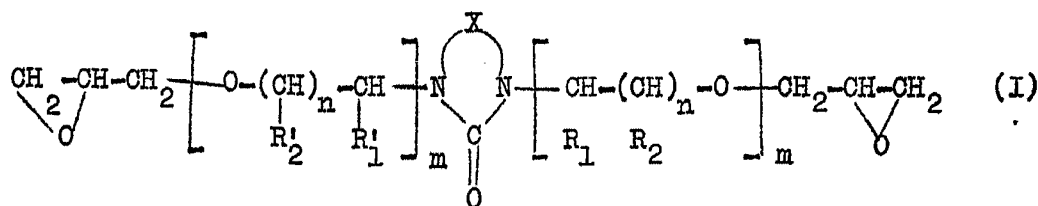
Resistencia al impacto (VSM 77105): 8,5 - 18,8 kp.cm/cm²

Estabilidad de forma en caliente
según Martens (DIN 53458): 78°C
Absorción de agua (4 días; 20°C): 0,73 %

REIVINDICACIONES

5. 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 174/73 del 8 Enero de 1973

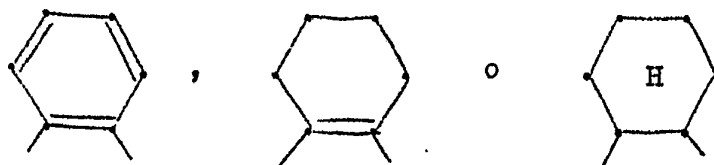
10. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos éteres diglicidílicos de benzimidazolonas, de la fórmula I



15. en la que

X significa un radical bivalente insustituido o sustituido mediante átomos de halógeno, grupos de alquilo inferior o eventualmente mediante un anillo bencénico condensado, de las fórmulas

20.



R₁ y R'₁ significan, independientemente entre sí y

cada uno, un átomo de hidrógeno o el grupo de metilo,

R_2 y R'_2 significan, independientemente entre sí y cada uno, un átomo de hidrógeno, el grupo de metilo, etilo o fenilo o

5.

R_1 y R_2 o bien R'_1 y R'_2 representan juntos el grupo de trimetileno o tetrametileno y

n es igual a 0 y

m es igual a 1 o

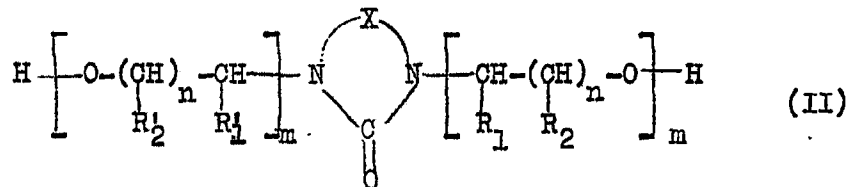
10.

n es igual a 0 y

m significa un número de 1 a 30,

caracterizado porque se hace reaccionar, en presencia de un catalizador, 2 moles de epihalohidrina a 1 mol de un compuesto de la fórmula II

15.



y a continuación el compuesto de halohidrina se deshidrohalogena en presencia de agentes desdobladores de hidrácido para formar éter diglicídílico:

20.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque preferentemente se parte de compuestos de la fórmula II, en la que X significa un radical bivalente insustituido de las fórmulas indicadas, R_1 y R'_1 significan, cada uno, un átomo de hidrógeno, R_2 y R'_2 significan, independientemente entre sí y cada uno, un átomo de hidrógeno, el grupo de metilo o fenilo, o R_1 y R_2

25.

o bien R'_1 y R'_2 significan juntos el grupo de tetrametileno, y n es igual a 0 y m es igual a 1 o n es igual a 1 y m significa un número de 1 a 4.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de compuesto de la fórmula II se seleccionan para la preparación
- 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-bencimidazolona,
1,3-bis-(2'-hidroxi-n-propil)-bencimidazolona,
1,3-bis-(2'-hidroxi-2'-feniletíl)-bencimidazolona,
10. 1,3-bis-(2'-hidroxi-n-propil)-5-metilbencimidazolona,
1,3-bis-(hidroximetil)-bencimidazolona,
1,3-bis-(2'-hidroxietil)-tetrahidrobencimidazolona,
1,3-bis-(2'-hidroxi-n-propil)-tetrahidrobencimidazolona,
1,3-bis-(2'-hidroxi-2'-feniletíl)-tetrahidrobencimidazolona y/o
15. 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-hexahidrobencimidazolidona.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de epihalohidrina se utiliza epiclorhidrina.

20. 5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de agente desdoblador de hidrácido se utiliza alcalis fuertes.

6. Procedimiento para la preparación de nuevos éteres diglicídicos de benzimidazolonas.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 33 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 de Enero de 1.974

P. a.

FELIPE PRIETO

P. P.

Firmado: FELIPE PRIETO