

430.815

-900



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

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

=. . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son compuestos de triglicidilo N-heterocíclicos a base de ciertos derivados de hidantoína, un procedimiento para preparar estos compuestos de triglicidilo y el empleo de los compuestos de triglicidilo, en mezcla con endurecedores para las resinas epoxídicas (como aminas o ácidos policarboxílicos), para preparar cuerpos moldeados, estratificaciones o revestimientos.

Conocidos son los compuestos triglicidílicos de compuestos N-heterocíclicos. El isocianurato de trigli -



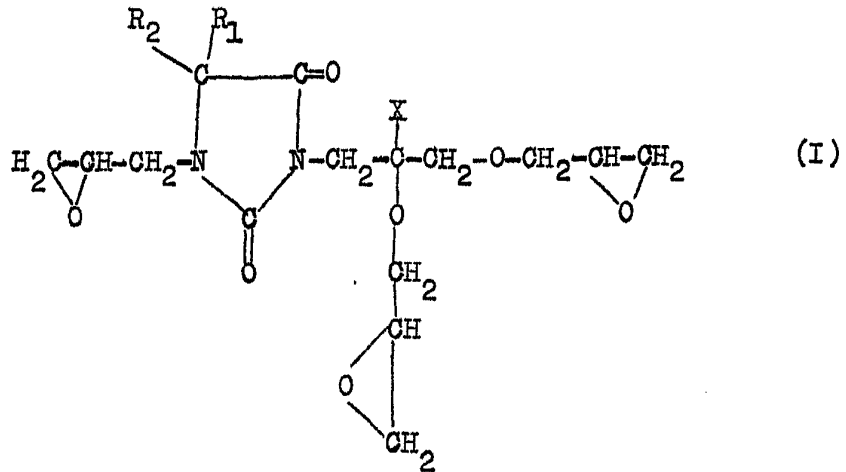
cidilo que se prepara por los procedimientos descritos en las patentes alemanas 1.180.373 y 1.211.650 presenta un contenido casi teórico de epóxido y aparece en forma cristalina. Pero como el isocianurato de triglicidilo no empieza a fundir hasta que se superan los 100° C, su ulterior elaboración técnica lleva aparejadas notables desventajas. Así, por ejemplo, para la preparación de resinas de colada exentas de disolvente sólo pueden utilizarse como endurecedores los ácidos dicarboxílicos, pues las aminas reaccionan demasiado violentamente a la temperatura de fusión del isocianurato de triglicidilo y en consecuencia no se obtienen cuerpos moldeados que sean utilizables.

Por la "Deutschen Offenlegungsschrift" 2.217.914 se conocen además compuestos de triglicidilo a base de compuestos que contienen dos veces el anillo N-heterocíclico. Pero estos compuestos, que aparecen en forma de sustancias viscosas, tienen el inconveniente de que los productos endurecidos no satisfacen en todos los aspectos los requisitos que se les exigen en cuanto a sus propiedades mecánicas.

Ahora se ha descubierto que por glicidilación de ciertos derivados de 3-(2',3'-dihidroxipropil)-hidantoina se obtienen con buenos rendimientos los respectivos compuestos triglicidílicos, los cuales aparecen en forma viscosa y sorprendentemente se dejan endurecer para formar productos flexibles de mayor resistencia a la flexión.

Objeto de este invento son por lo tanto los compuestos triglicidílicos de la fórmula I

- 90000074



5.

10.

en la que

X significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico y

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico, alquénico, cicloalquílico o fenílico, el cual puede estar substituído, o bien

15.

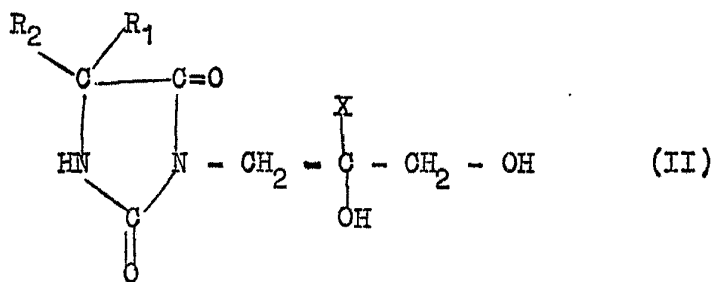
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, juntos, significan el radical tetrametilénico o pentametilénico.

20.

De preferencia, en la fórmula I X significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o bien, juntos, el radical pentametilénico.

25.

Los compuestos triglicidílicos de la fórmula I se obtienen adicionando a 1 mol de un compuesto de la fórmula II



en la que

10. X, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el mismo significado que en la fórmula I, 3 moles de una epihalogenhidrina (de preferencia, epiclorhidrina) en presencia de un catalizador y deshidrohalogenando a continuación el compuesto halohidrílico en presencia de agentes desdobladores de haluro de hidrógeno, como álcalis fuertes (por ejemplo, hidróxido sódico anhidro o lejía acuosa de sosa cáustica), para formar el compuesto triglicídico.

15. De preferencia en este procedimiento se parte de compuestos de la fórmula II en los que X significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o bien, juntos, el radical pentametilénico.

20. La adición de la epihalogenhidrina a los compuestos de la fórmula II puede efectuarse tanto en presencia de catalizadores ácidos como en presencia de catalizadores alcalinos. También, eventualmente, es posible actuar sin catalizador. Como catalizadores para la adición de epiclorhidrina son aptas sobre todo las aminas terciarias, como la trietilamina, la tri-n-propilamina, la bencildimetilamina, la N,N'-dimetilalanilina y la trietanolamina; las bases amónicas cuaternarias, como el

25.



- hidróxido de benciltrimetilamonio; las sales amónicas cuaternarias, como el cloruro de tetrametilamonio, el cloruro de tetraetilamonio, el cloruro de benciltrimetilamonio, el acetato de benciltrimetilamonio y el cloruro de metiltri-
5. etilamonio; las hidracinas con un átomo de nitrógeno terciario, como la 1,1-dimetilhidracina, que también puede ser utilizada en forma cuaternizada; los haluros de álcali, como el cloruro lítico, el cloruro potásico y el cloruro, el bromuro o el fluoruro sódicos; además las resinas cambiadoras de iones con grupos amínicos terciarios o cuaternarios,
10. lo mismo que los cambiadores de iones con grupos de amida de ácido.

- En calidad de agentes desdobladores de haluro de hidrógeno pueden emplearse, aparte de la lejía de sosa cáustica o el hidróxido sódico anhidro, también otros reactivos fuertemente alcalinos, como el hidróxido potásico, el hidróxido bórico, el hidróxido cálcico, el carbonato sódico o el carbonato potásico.
- 15.

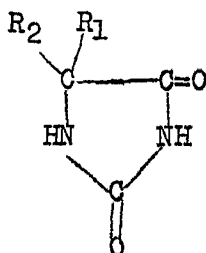
- La adición de la epihalogenhidrina a los compuestos de la fórmula II puede efectuarse con disolvente o sin él, con un exceso de epiclorohidrina, a temperaturas hasta 140° C y bajo la acción de uno de los catalizadores que se han mencionado, en 30 a 360 minutos. La deshidrohalogenación consecutiva puede efectuarse a temperatura de 40 a 70° C, con álcalis sólidos o líquidos y eventualmente con destilación azeotrópica del agua que se origine. La separación del haluro alcalino se realiza de manera conocida. Los compuestos triglicídicos resultantes se aíslan por destilación del exceso de epihalogenhidrina y del disolvente even-
- 20.
- 25.



tualmente empleado. Aparecen en forma de resinas viscosas y se obtienen con rendimientos hasta el 100%.

Los compuestos dihidroxílicos de la fórmula II son igualmente compuestos nuevos y pueden obtenerse haciendo reaccionar 1 mol de un compuesto de la fórmula III

5.

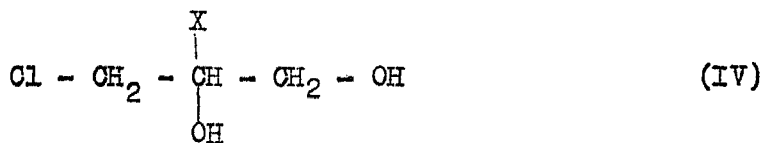


(III),

10.

o de la sal monoalcalina respectiva de este compuesto, de preferencia la sal monosódica o monopotásica, con 1 mol de un compuesto de la fórmula IV

15.



20.

en presencia de un catalizador básico. Esta reacción de transformación se desarrolla también sin catalizadores. La temperatura para la reacción es normalmente, en esta reacción de adición, de 50 a 180° C. La transformación de un compuesto de la fórmula III con un compuesto de la fórmula IV puede efectuarse también bajo presión, o sea en autoclave. De preferencia, la reacción de transformación se realiza en un disolvente orgánico, como la dimetilformamida, el tolueno, el dioxano o los hidrocarburos halogenados.

25.

En concepto de catalizadores básicos se emplean preferentemente en esta reacción la lejía de sosa cáustica o la lejía potásica. Pero también pueden emplearse con ventaja otros reactivos fuertemente alcalinos, como el



hidróxido bórico, el hidróxido cálcico, el carbonato sódico o el carbonato potásico.

5. Los compuestos de la fórmula II, además de servir de materias de partida para la preparación de compuestos triglicídicos, pueden también ser transformados por policondensación en poliéteres y poliésteres de gran viscosidad o, por reacción con poliisocianatos, en poliuretanos.

10. Los compuestos de la fórmula III son conocidos y pueden prepararse según la reacción de Bucherer-Bergs descrita en "Chemical Abstracts" 27, 1001 (1933), mediante reacción de cetonas o aldehídos con cianuros alcalinos y carbonato amónico. Compuestos que corresponden a la fórmula IV son el 3-cloro-1,2-propandiol y el 3-cloro-2-metil-1,2-propandiol.

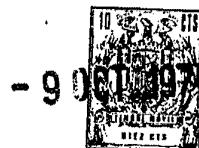
15. Los compuestos triglicídicos de la fórmula I conformes a este invento reaccionan con los endurecedores usuales para los compuestos epoxídicos. Por lo tanto, se los puede reticular o endurecer por adición de tales endurecedores de manera análoga a la de otros compuestos epoxídicos polifuncionales. En concepto de tales endurecedores entran en cuenta tanto compuestos ácidos como básicos.

A título de endurecedores apropiados cabe señalar, por ejemplo :

25. - aminas o amidas, como las aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, primarias, secundarias y terciarias; por ejemplo  
la monoetanolamina,  
la etilendiamina,



- la hexametilendiamina,
- la trimetilhexametilendiamina,
- la dietilentriamina,
- la trietilentetramina,
- 5. la tetraetilenpentamina,
- la N,N-dimetilpropilondiamina-1,3,
- la N,N-dietilpropilondiamina-1,3,
- el 2,2-bis-(4'-aminociclohexil)-propano,
- la 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)-ciclohexilamina
- 10. ("isoforondiamina");
- las bases Mannich, como
- el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol;
- la m-fenilendiamina,
- la p-fenilendiamina,
- 15. el bis-(4-aminofenil)-metano,
- la bis-(4-aminofenil)-sulfona y
- la m-xililendiamina;
- los aductos de acrilonitrilo o monoepóxidos (como óxido de etileno u óxido de propileno) a polialquilcopoliaminas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina);
- 20. - Los aductos a base de poliaminas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina) en exceso y poliepóxidos, como
- los éteres poliglicídicos de diometano;
- 25. - las cetiminas, como las basadas en acetona o metil-etilcetona y bis-(p-aminofenilmetano);
- los aductos de monofenoles o polifenoles y poliaminas;
- las poliamidas, en particular las que proceden de poliaminas alifáticas (como la dietilentriamina o la trietilen-



- tetramina) y ácidos grasos insaturados, dimerizados o trimerizados, como el ácido graso de aceite de linaza dimerizado ("VERSAMID");
- los polisulfuros poliméricos ("THIOKOL");
5. - la diciandiamida,  
las resinas de anilina y formaldehido;
- los fenoles polivalentes, como resorcina,  
2,2-bis-4-(hidroxifenil)-propano o
10. las resinas de fenol-formaldehido;
- el trifluoruro de boro y sus complejos con compuestos orgánicos, como los complejos de  $\text{BF}_3$ -éter y los complejos de  $\text{BF}_3$ -amina (por ejemplo, el complejo de  $\text{BF}_3$ -monoetilamina);
15. - el complejo de acetoacetanilida- $\text{BF}_2$ ;
- el ácido fosfórico;
  - el fosfito de trifenilo;
  - los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos,
20. como  
el anhídrido ftálico,  
el anhídrido delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,  
el anhídrido hexahidroftálico,  
el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
25. el anhídrido 3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,  
el anhídrido 4-metil-3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadio),  
el anhídrido de 3,4,5,6,7,7,hexacloro-3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,



5. el anhídrido succínico,  
el anhídrido adípico,  
el anhídrido trimetiladípico,  
el anhídrido acelaico,  
el anhídrido sebácico,  
el anhídrido maleico y  
el anhídrido dodecenil-succínico;  
- y el dianhídrido piromelítico o las mezclas de dichos anhídridos.

10. Para el endurecimiento pueden incluirse además aceleradores del endurecimiento, y más particularmente cuando se emplean poliamidas, diciandiamida, polisulfuros poliméricos o anhídridos policarboxílicos como endurecedores; son tales aceleradores, por ejemplo, las aminas terciarias, sus sales o los compuestos amónicos cuaternarios, como el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol, la bencil-dimetilamina, el 2-etil-4-metil-imidazol y el fenolato de trietilamonio; o los alcoholatos de metal alcalino, como el hexantriolato sódico.

15. Objeto del invento son también mezclas endurecibles que contienen uno de los compuestos triglicídílicos de la fórmula I conformes a este invento, eventualmente junto con otros compuestos poliepoxídicos, y además endurecedores para las resinas epoxídicas, como poliaminas o anhídridos policarboxílicos.

20. Los compuestos triglicídílicos de este invento o respectivamente sus mezclas con otros compuestos poliepoxídicos y/o con endurecedores pueden tratarse, antes del endurecimiento, con los agentes de modificación usua-



les, como agentes extensores, agentes de relleno y de refuerzo, pigmentos, colorantes, plastificantes, reguladores de la fluencia, tixotropantes, materias ignífugas y desmoldeadores.

5. En calidad de agentes extensores, agentes de refuerzo, agentes de relleno y pigmentos que pueden incluirse en las mezclas endurecibles de este invento cabe mencionar, por ejemplo: el alquitrán de hulla, el bitumen, las fibras de vidrio, las fibras de boro, las fibras de carbono, la celulosa, el polvo de polietileno, el polvo de polipropileno, la mica, el amianto, el polvo de cuarzo, el esquisto en polvo, el trióxido de aluminio, la creta en polvo, el yeso, el trióxido de antimonio, las bentonas, el aerogel de ácido silícico (AEROSIL), el litopón, el espato pesado, el dióxido de titanio, el hollín, el grafito, el óxido de hierro o el polvo metálico (como el polvo de aluminio o de hierro).
- 10.
- 15.

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

25. Especialmente para el uso en el campo de los barnices, los nuevos compuestos triglicídicos pueden además, de manera conocida, ser esterificados total o parcialmente con ácidos carboxílicos, como en particular ácidos grasos insaturados superiores. También es posible añadir a tales formulaciones de resina para barnices otras resi-



nas sintéticas endurecibles; por ejemplo, fenoplastos o aminoplastos.

5. Los nuevos compuestos triglicídicos de la fórmula I sirven también para preparar preaductos endurecibles, las llamadas resinas de "fase B", y asimismo para preparar resinas epoxídicas preprolongadas, por el procedimiento conocido como "Advancement", en el que el endurecedor se emplea en defecto y se obtienen aductos provistos de grupos epoxídicos.

10. Las mezclas endurecibles, rellenas o sin rellenar y eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, pueden servir de resinas de laminación, materias para pinturas, barnices, resinas de inmersión, resinas de impregnación, resinas de colada, masas para prensa, 15. polvos para sinterización, masas para extender y espatular, masas para el revestimiento del suelo, masas de embutición y aislamiento para la electrotecnia, adhesivos y asimismo para la preparación de tales productos.

PREPARACION DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA

20. EJEMPLO A

3-(2',3'-dihidroxipropil)-5,5-dimetilhidantoína

25. En un matraz de vidrio provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y embudo de goteo se hace reaccionar una mezcla de 384 g (3,0 moles) de 5,5-dimetilhidantoína, 217,5 g (1,5 moles y 5 % en exceso) de carbonato potásico anhidro, 1200 cc de dimetilformamida y 300 cc de tolueno a 124-130°C de temperatura interna (temperatura del baño: 180°C), mientras se excluye constantemente de la mezcla reaccional, por destilación aco-



- trópica en circuito, el agua que se va originando de la reacción. Después de 4 horas y 30 minutos se enfría la mezcla reaccional hasta 62° C de temperatura interna y se añaden, rápidamente y con agitación, 365 g (3,3 moles)
5. de 3-cloro-1,2-propandiolo que hace que aparezca reacción exotérmica y la temperatura sube hasta 100° C. A continuación se agita la mezcla reaccional a 124-133° C durante 4 horas y 50 minutos. Luego se separa por filtración el cloruro potásico originado y se concentra el filtrado, amarillo y nítido, en el evaporador giratorio, a 20 Torr y 90° C. Se seca el residuo a 90° C y 10<sup>-1</sup> Torr hasta la constancia del peso y se obtienen 618,5 g de un producto bruto amarillento, limpio y muy viscoso. El producto bruto se destila a 0,3-0,6 Torr y 207°-215° C. Rendimiento puro: 505,8 g (83,4 % de la teoría).
- 10.
- 15.

Análisis elemental :

Hallado	Calculado
47,30 % C	47,52 % C
7,10 % H	6,98 % H
14,08 % N	13,86 % N.

20.

EJEMPLO B

3-(2',3'-dihidroxipropil)-5,5-pentametilendantoína.

- De manera análoga a la del Ejemplo A se hace reaccionar a 125-133° C de temperatura interna (temperatura del baño: 150° C) una mezcla de 480 g (2,52 moles)
25. de la sal monosódica de la 5,5-pentametilendantoína, 291 g (2,63 moles) de 3-cloro-1,2-propandiolo y 1200 cc de dimetilformamida, durante 6 horas y 10 minutos. A continuación se separa la mezcla reaccional todavía caliente, por filtración, de la sal común originada y se concentra



el filtrado líquido, límpido, en el vaporador giratorio y con vacío de chorro de agua, lo que hace que el producto cristalice en el matraz. Se obtienen 694,9 g de un producto bruto cristalino cuyo punto de fusión es de 153-155° C.

- 5. Mediante recristalización a partir de agua se obtienen 541 g (88,5 % de la teoría) de un diol incoloro, cristalino, que funde a 156-160° C.

	<u>Análisis elemental:</u>	Hallado	Calculado
		54,71 % C	54,53 % C
10.		7,54 % H	7,49 % H
		11,84 % N	11,56 % N

EJEMPLO C

3-(2',3'-dihidroxi-2'-metilpropil)-5,5-pentametenhidantoína.

- 15. En un matraz de reacción se agitan durante 1 hora y 53 minutos a 100°-138° C de temperatura interna (temperatura del baño: 150° C) 95,1 g de la sal monosódica de la 5,5-pentametenhidantoína (0,5 moles), 63,3 g de 3-cloro-2-metil-1,2-propandiol (0,55 moles), y 200 cc de dimetilformamida. A continuación se elabora la mezcla reaccional de manera análoga a la del Ejemplo B y se obtienen 138,1 g de un producto bruto, amarillento y cristalino, que contiene todavía una pequeña proporción de disolvente. Mediante recristalización por tres veces en agua y en acetona,
- 20.
- 25. se obtiene un diol puro con punto de fusión de 163,4° a 165° C.

	<u>Análisis elemental:</u>	hallado:	caloulado
		56,26 % C	56,23 % C
		7,79 % H	7,87 % H
		10,79 % N	10,93 % N.



EJEMPLO D

3-(2', 3'-dihidroxi propil)-5-metil-5-etilhidantoína.

- Se hacen reaccionar a 124-129° de temperatura interna (temperatura del baño: 180° C) durante 4 horas y 20 minutos 284 g (2,0 moles) de 5-metil-5-etilhidantoína,
5. 145,1 g (1,05 moles y 5 % de exceso) de carbonato potásico anhidro, 800 cc de dimetilformamida y 200 cc de tolueno y mientras se separa constantemente por destilación acetrópica en circuito el agua de reacción. A continuación se aparta la calefacción y en el curso de 11 minutos
10. se instilan 243,2 g (2,0 moles y 10% de exceso) de 3-cloro-1,2-propandiol, a 127-130° C de temperatura interna, con lo cual la reacción, se desarrolla exotérmicamente. Para completar la reacción, se deja proseguir ésta por 4
15. horas todavía a 128-130° C, se separa por filtración el cloruro potásico formado y se elabora el filtrado de manera análoga a la del Ejemplo A. Se obtienen 444,1 g de un producto bruto límpido, pardo y viscoso, el cual se purifica por destilación en vacío a 195-198° C / 0,4-0,8 Torr. Rendimiento puro: 319,2 g (73,9 % de la teoría).
- 20.

<u>Análisis elemental:</u>	Hallado:	Calculado:
	49,88 % C	49,99 % C
	7,70 % H	7,46 % H
	12,97 % N	12,96 % N

25. PREPARACION DE LOS COMPUESTOS TRIGLICIDILICOS

EJEMPLO 1

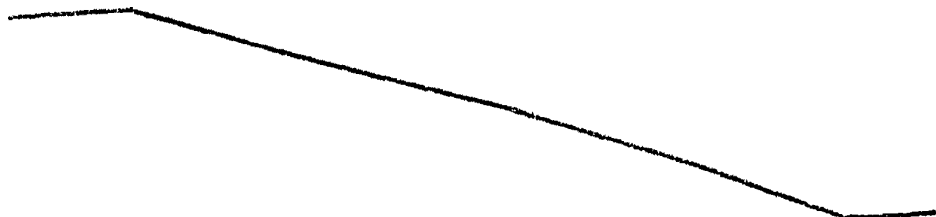
En un matraz de vidrio provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y embudo de goteo se agita durante 1 hora a 115-117° C de temperatura interna

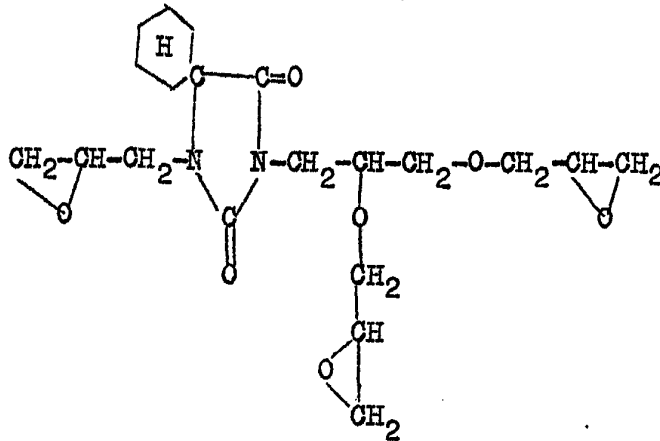


- (temperatura del baño: 160° C) una mezcla de 48,4 g (0,2 moles) de 3-(2',3'-dihidroxipropil)-5,5-pentametilenhidantoina (preparada según el ejemplo B), 555 g (6,0 moles) de epíclorohidrina y 0,6 g de cloruro de tetrametilamonio.
5. Se enfría la mezcla hasta 60° C y se instilan luego 60,0 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %, con buena agitación y en el curso de 3 horas. Mientras tanto se excluye continuamente por destilación azeotrópica en circuito el agua que se halla en la mezcla reaccional. Después de
10. la instilación de la lejía de sosa cáustica se prosigue la destilación por 30 minutos todavía, se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente, se separa por filtración la sal común precipitada y se sacude la solución de epíclorohidrina con 100 cc de agua. Después
15. de decantar la fase acuosa, se concentra la solución epíclorohidráulica a 65° C y con vacío de chorro de agua en el evaporador giratorio. A continuación se seca el producto a 65° C y 10<sup>-1</sup> Torr hasta la constancia de peso.

- Se obtienen 76,8 g (87,2 % de la teoría) de una
20. resina límpida, pardusca y viscosa, con un contenido de epóxido de 6,37 equivalentes epoxídicos por kg y una viscosidad de 33,800 centipoises (a 25° C). El contenido de cloro del producto es de 0,87 %.

- El espectro de resonancia magnética de los protones (H-NMR) concuerda con la fórmula siguiente :
- 25.





5.

EJEMPLO 2

10.

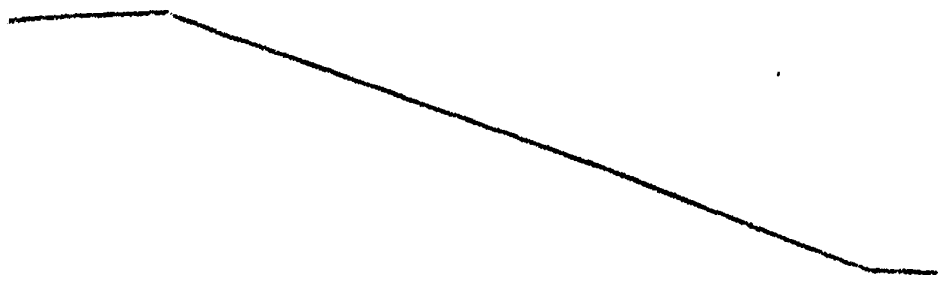
Procediendo como en el Ejemplo 1, se agita a 118° C durante una hora una mezcla de 60,7 g (0,3 moles) de 3-(2',3'-dihidroxipropil)-5,5-dimetilhidantoína (preparada según el Ejemplo A), 666 g de epoclorohidrina (7,2 moles) y 0,8 g de cloruro de tetrametilemonio y luego se la enfría hasta 60° C de temperatura interna. A continuación se instilan, de manera análoga a la del Ejemplo 1, 90,0 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %, en el curso de 3 horas, agitando bien y con destilación aceotrópica en circuito. Efectuando la elaboración final como en el ejemplo 1, se obtienen 110 g de una resina pardusca y viscosa (99,0 % de la teoría) con 6,76 equivalentes de epóxido por kg (83,5 % de la teoría).

15.

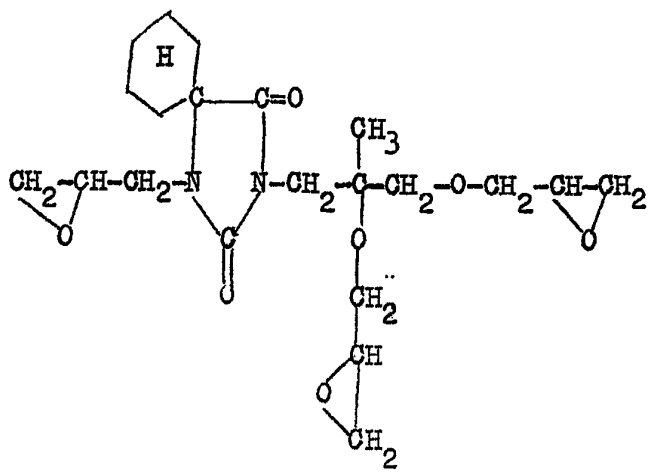
20.

El análisis elemental y el espectro H-NMR confirman que al nuevo compuesto triglicídico le corresponde la fórmula :

25.



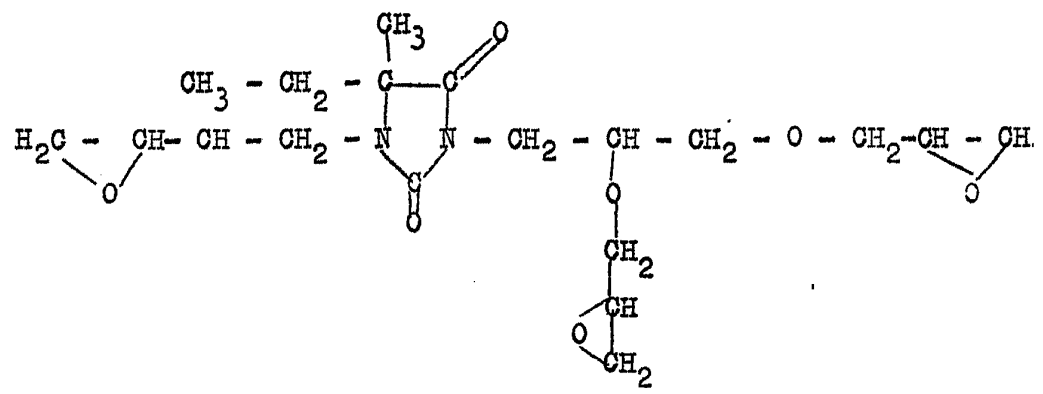




5.

EJEMPLO 4

10. Se agitan durante una hora a 116-117° C 108,1 g (0,5 moles) de 3-(2',3'-dihidroxi-propil)-5-metil-hidantoina (preparada según el Ejemplo D), 1387,5 g (15,0 moles) de epiclorohidrina y 1,5 g de cloruro de tetrametilamonio. De manera análoga a la del Ejemplo 1, se instilan a 60° C en el curso de 3 horas y 10 minutos 150 g de lejía acuosa
15. de sosa cáustica al 50 % y se excluye el agua. Después de la elaboración final como en el Ejemplo 1, se obtienen 185 g de una resina límpida, pardusca y viscosa (96,3 % de la teoría), cuyo contenido de epóxido es de 6,67 equivalentes epoxídicos por kg (85,5 % de la teoría). De acuerdo con el
20. espectro H-NMR, se confirma la fórmula siguiente :



25.



EJEMPLOS DE EMPLEO

EJEMPLO 1

Se agitan a 50° C 100 partes de la 1-glicidil-3-(2',3'-bis-(glicidiloxi)-propil)-5,5-pentametilendiantoina preparada según el Ejemplo 1 y 93,2 partes de anhídrido hexahidroftálico para formar una fusión homogénea. Se cuele ésta en moldes de aluminio de 120 x 120 x 4 mm y 120 x 15 x 10 mm caldeados previamente a 120° C y se procede al endurecimiento en 2 horas a 120° C y 16 horas a 150° C.

10. Se obtienen cuerpos moldeados con las propiedades mecánicas siguientes :

Resistencia a la flexión (según VSM+ 77103): 12,4 - 14,5 <sup>kp/mm<sup>2</sup></sup>

Doblamiento (según VSM 77103) : 6,4 - 7,4 mm

15. Tenacidad a la flexión por impacto (según VSM 77105) : 12,3 - 13,5 <sup>kpcm/cm<sup>2</sup></sup>

Estabilidad de la forma en caliente (según DIN++ 53458) : 131° C

Absorción de agua (1 hora a 100° C) : 0,3 %

+) VSM = Verein Schweizerischer Maschinenindustrieller

++) DIN = Deutsche Industrie-Norm

20.

EJEMPLOS DE COMPARACION

25. a) A partir de 100 g de isocianurato de triglicídilo preparado técnicamente, de 9,3 equivalentes de epóxido por kg, y 135 g de anhídrido hexahidroftálico se prepara una mezcla y se funde ésta a 100° C. La fusión, todavía insoluble y que contiene porciones cristalinas, se cuele en moldes de aluminio precaldeados a 100° C. El endurecimiento se efectúa en 2 horas a 100° C, 2 horas a 120° C



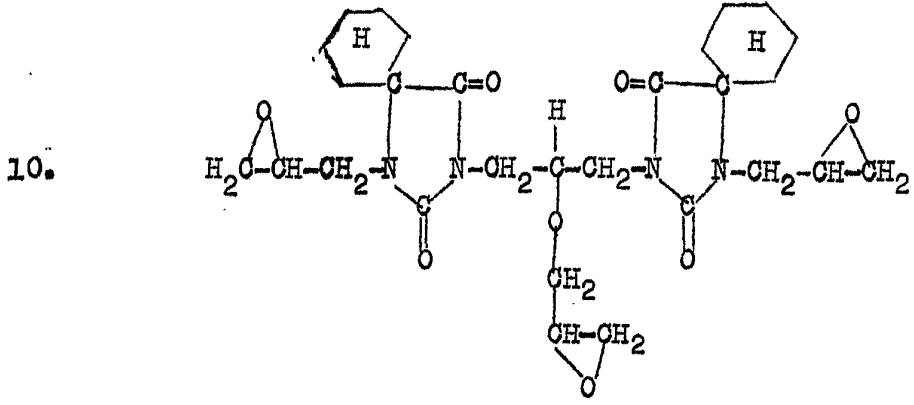
y 11 horas a 150° C. Los cuerpos de moldeo obtenidos presentan las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión (VSM 77103) : 9 - 10 kp/mm<sup>2</sup>

Doblamiento (VSM 77103) : 5 - 6 mm

5. Tenacidad a la flexión por impacto (VSM 77105) : 5 - 7 cm.kp/cm<sup>2</sup>

b) 190 g de un triepóxido de la fórmula



15. con 5,26 equivalentes de epóxido por kg, descrito en la "Deutschen Offenlegungsschrift 2.217.914, se mezclan con 146,5 g de anhídrido hexahidroftálico y se funde la mezcla a 50° C. La fusión se endurece de manera análoga a la del Ejemplo de comparación a). Se obtienen cuerpos de moldeo

20. con las propiedades siguientes :

Resistencia a la flexión (VSM 77103): 10,8 - 12,0 kg/mm<sup>2</sup>

Doblamiento (VSM 77103) : 4 - 5 mm

Tenacidad a la flexión por impacto (VSM 77105) : 10,5 - 11,75 cm.kp/cm<sup>2</sup>

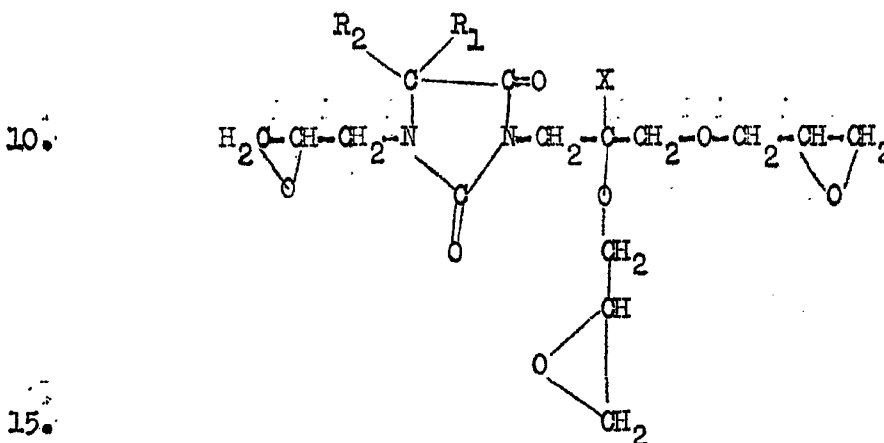
25.



N O T A

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 14.394/73 del 10 de Octubre de 1973.

5. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos triglicidílicos, de la fórmula I



en la que

X significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico y

20. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico, alquenílico, cicloalquílico o fenílico, que puede estar sustituido,

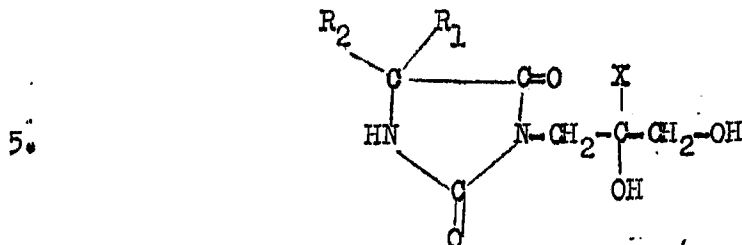
o bien

25. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, juntos, significan el radical tetrametilénico o pentametilénico,

caracterizado por combinarse con 1 mol de un compuesto de



la fórmula II



10.

3 moles de una epihalogenhidrina, en presencia de un catalizador, y a continuación deshidrohalogenarse el compuesto halohidrínico en presencia de agentes desdobladores de haluro de hidrógeno, para formar el compuesto triglicídico.

15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de compuestos de la fórmula II en los que X significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono o bien, juntos, significan el radical pentametilénico.

20.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en concepto de compuesto de la fórmula II, se prefieren

- 25.
- la 3-(2',3'-dihidroxi-propil)-5,5-pentametilenhidantoina,
  - la 3-(2',3'-dihidroxi-propil)-5,5-dimetilhidantoina o
  - la 3-(2',3'-dihidroxi-2'-metilpropil)-5,5-pentametilenhidantoina,

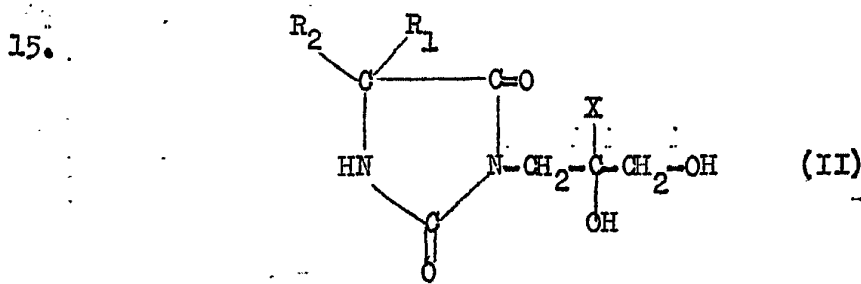


4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque asimismo se prefiere en concepto de compuesto de la fórmula II, la 3-(2',3'-dihidroxipropil)-5-metil-5-etilhidantoína.

5. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por preferirse, en concepto de epihalogénhidrina, la epiclorohidrina.

10. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por preferirse, en concepto de agentes desdobladores de haluro de hidrógeno, álcalis fuertes.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque de un modo general se seleccionan los dioles de la fórmula II



en la que

20. X significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico y

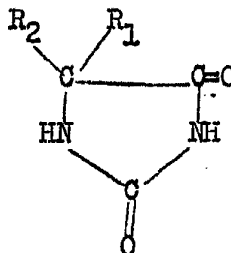
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico, alquénico, cicloalquílico o fenílico, el cual puede estar substituido,

25. o bien



$R_1$  y  $R_2$ , juntos, significan el radical tetrametilénico o pentametilénico, resultantes del tratamiento entre 1 mol de un compuesto de la fórmula

5.



10.

o de su sal monoalcalina, con 1 mol de 3-cloro-1,2-propandiol o 3-cloro-2-metil-1,2-propandiol, en presencia de un catalizador básico.

15.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque en el tratamiento se emplea preferentemente 5,5-dimetilhidantoína.

9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque, del mismo modo, en el tratamiento se prefiere 5-metil-5-etilhidantoína.

10. Procedimiento para la preparación de compuestos triglicídicos.

20.

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

Madrid, a 9 de Octubre de 1974

P. a. JAIME ISERN

P. P.

Firmado: FELIPE PRIETO