

AÑO 1959

Expediente núm.



246457

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

KOPPERS COMPANY INC., de nacionalidad
norteamericana, domiciliado en Pittsburgh, Pennsylvania
calle de 436 Seventh Avenue, núm.

por:

• UN METODO PARA PRODUCIR ETER GLICIDILICO DE UN FENOL POLIHIDRI
CO MEDIANTE LA REACCION DE UN FENOL POLIHIDRICO CON EPICLOROHI
DRINA Y UN HIDROXIDO DE UN METAL ALCALINO.

Nº 119977

Agente Sr. UNGRIA

57:701



2 46457

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor de KOPPERS COMPANY INC., Entidad norteamericana, con domicilio en 436 Seventh Avenue Pittsburgh, Pennsylvania, Estados Unidos,

p o r

"UN METODO PARA PRODUCIR ETER GLICIDILICO DE UN FENOL POLIHIDRICO MEDIANTE LA REACCION DE UN FENOL POLIHIDRICO CON EPICLOROHIDRINA Y UN HIDROXIDO DE UN METAL ALCALINO".

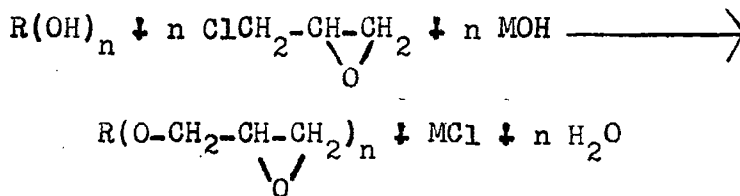
Inventores: Barrymore Townleigh Larkin y William Edwards St. Clair, ambos de nacionalidad norteamericana.

Prioridad: DE la solicitud norteamericana nº 708.409, del 13 de enero de 1958.

- - - -

Este invento se refiere a un método para la fabricación de éter glicidílico de fenoles polihídricos.

Virtualmente todos los grupos hidroxilo de un fenol polihídrico pueden reemplazarse con grupos glicidiloxílicos mediante la reacción de un fenol polihídrico con hidróxido de sodio y un exceso de epiclorohidrina; la reacción se efectúa generalmente del modo siguiente:



en las cuales ecuaciones n denota el número de grupos hidroxilo fenólicos contenidos en una molécula del fenol



2 46457

polihídrico y \underline{m} representa 2, por lo menos;

R representa el radical orgánico al cual van enlazados los grupos hidroxilo fenólicos en el fenol; y

M corresponde a un metal alcalino.

5 La presencia de agua tiende a obstaculizar el proceso de esterificación, y se han hecho hasta aquí esfuerzos por quitar virtualmente toda el agua de la reacción. A este fin la práctica corriente ha sido quitar el agua en forma de vapor, a medida que se echa lentamente una solución

10 acuosa concentrada del hidróxido de metal alcalino en el recipiente de reacción que contiene la solución calentada de fenol polihídrico en un exceso de epiclorohidrina. Estos vapores contienen agua a la vez que epiclorohidrina, a causa del comportamiento azeotrópico de la mezcla, y esos

15 vapores se hacen pasar a un condensador. El condensado procedente del condensador se alimenta a una cámara, donde el condensado se separa en una capa acuosa y una capa de epiclorohidrina. La capa acuosa se descarga y la capa de epiclorohidrina se hace regresar al recipiente de reacción.

20 Si bien por medio del procedimiento antes descrito puede prepararse éter glicídilico de un fenol polihídrico, de suma pureza, se ha tropezado con dificultades para separar el producto del cloruro de sodio que también se forma. Este cloruro de sodio, siendo insoluble en la epiclorohidrina, se precipita en forma gelatinosa; y cuando se

25



246457

filtra la masa semilíquida a fin de separar el éter glicídilico de la sal, ésta obtura los poros del filtro, de modo que resulta en extremo difícil obtener el filtrado.

5 De acuerdo con el invento pueden obtenerse altos rendimientos de ^{éter} glicídilico de un fenol polihídrico de superior calidad, y el producto - el éter glicídilico - puede separarse fácilmente de la sal, manteniendo la reacción del fenol polihídrico, la epíclorhidrina y el hidróxido de metal alcalino a reflujo total durante el período de adición
10 de una mitad de la solución de hidróxido de metal alcalino (en forma de solución acuosa concentrada) y quitando el agua de la masa de reacción durante el período en que se agrega a la masa de reacción la otra mitad de la solución de hidróxido de metal alcalino. La pequeña cantidad de
15 agua contenida en la masa de reacción permite al cloruro de sodio asumir la forma de cristales, de tal tamaño que el producto puede filtrarse fácilmente.

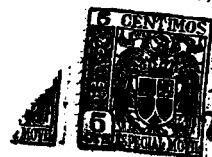
El proceso puede llevarse a cabo en un recipiente agitado que tiene una entrada provista de válvula para
20 alimentar la solución acuosa de hidróxido al recipiente, un calentador para el recipiente, una salida de vapor para el recipiente, un condensador de vapores, una cámara separadora que recibe el condensado procedente del condensador, provista de una descarga para la capa superior de agua y
25 un conducto que sirve para hacer regresar al recipiente de



246457

reacción la capa inferior de epiclorohidrina, y elementos destinados a medir las temperaturas del vapor y de la masa de reacción.

Pueden utilizarse en este método cualesquiera fenoles polihídricos adecuados para la producción del éter glicídico correspondiente. Son fenoles típicos: el resorcinol, la hidroquinona, el metilresorcinol, el floroglucinol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 4,4'-dihidroxifenil, el bis(4-hidroxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 10 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, que, para mayor comodidad, se designará en adelante simplemente bis-fenol, el 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(2-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(2-hidroxifenil)propano, 2,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano, 2,2-bis(2-cloro-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(hidroxinaftil)pentano, 2,2-bis(2,5-dibromo-4-hidroxifenil)butano, 4,4-dihidroxibenzofenona, 1,3-bis(4-hidroxifeniloxi)-2-hidroxipropano, salicato de 3-hidroxifenilo, 4-salicoilaminofenol, 20 así como fenoles polihídricos más complejos, tales como las resinas del tipo novalac, que pueden obtenerse mediante condensación catalizada por medio de un ácido, de fenol, p-cresol u otros fenoles sustituidos con aldehidos, tales como el formaldehido, acetaldehido, crotonaldehido. Los 25 fenoles polihídricos contienen 2 ó más grupos hidroxilo



240457

fenólicos en la molécula corriente de los mismos y están exentos de otros grupos funcionales que pudieran obstaculizar la formación de los éteres glicidílicos deseados.

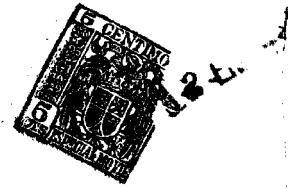
5 La epiclorohidrina, teniendo de 2,5 a 3 moles en exceso por grupo hidroxilo fenólico, capaz de reemplazarse, actúa como disolvente respecto del fenol polihídrico y del éter glicidílico resultante.

10 Se agrega a la mezcla de reacción un hidróxido de metal alcalino, como el hidróxido de sodio o de potasio, en forma de una solución acuosa al 15 %, por lo menos, por peso, del hidróxido. Sin embargo, se ha visto que es ventajoso emplear una concentración acuosa del hidróxido tan alta como sea posible. Se ha comprobado que resulta cómodo utilizar una solución que contiene 74 % de hidróxido de sodio, por ejemplo, y hacer calentar la solución, a fin de evitar su solidificación. Ello tiene la ventaja de mantener a un minimum la cantidad de agua que se agrega a la mezcla de reacción con el hidróxido de metal alcalino.

15 Una cantidad total de como 1 mol del equivalente del hidróxido de metal alcalino por mol de grupo hidroxilo fenólico equivalente del fenol polihídrico.

20

25 Después de agregarse la totalidad de la solución acuosa del hidróxido de metal alcalino se detiene el regreso de la capa de epiclorohidrina y se continúa la separación y descarga del agua, hasta que deje de desprenderse



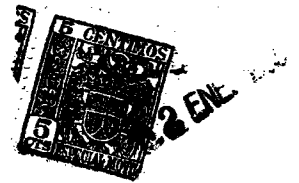
2 46457

agua y la reacción se vuelve virtualmente anhidra. La masa de reacción se enfría y se filtra, y luego se destila el filtrado para quitar la epiclorohidrina que ha quedado sin reaccionar.

5 Se dan a continuación unos ejemplos que ilustran el invento.

EJEMPLO I

10 En un recipiente de reacción, provisto de calentador, termómetro, agitador mecánico, un dispositivo de goteo, un condensador dotado de cámara colectora y separadora del condensado y que tiene un conducto para hacer regresar al recipiente de reacción, a fin de someterla a nuevo ciclo, la capa inferior de epiclorohidrina, y un conducto de descarga para la capa inferior acuosa, se cargaron 244
15 gramos de epiclorohidrina y 48 gramos de resorcinol. Esta mezcla se calentó a una temperatura de 107° C. y se le agregaron 35,2 gramos de hidroxido de sodio, en forma de una solución al 74 %, por el dispositivo de goteo. La adición de la sosa cáustica exigió como 40 minutos, durante
20 los cuales se descargó el agua y se hizo regresar la epiclorohidrina a la masa de reacción. Después se calentó la masa de reacción por espacio de 50 minutos más, al cabo de los cuales no se retiró más agua de la masa de reacción. La masa se enfrió y las tentativas que se hicieron por filtrar la masa resultaron infructuosas. El producto era una
25



2 46457

masa semilíquida, viscosa, que pronto atascó los poros del filtro. Una parte del producto se diluyó con benceno y otra parte se filtró. El cloruro de sodio resultante se tamizó (en un tamiz de norma norteamericana), obteniéndose el siguiente análisis:

- 5 % através un tamiz de 60 mallas
- 13 %, un tamiz de 80 mallas
- 19 %, un tamiz de 100 mallas
- 28 %, un tamiz de 15 mallas
- 35 %, un tamiz de 150 mallas

EJEMPLO II

Se repitió el Ejemplo I, empleando 244 gramos de epíclorohidrina, 48 gramos de resorcinol y 25,2 gramos de hidróxido de sodio, en forma de una solución acuosa al 74 %. La solución acuosa de hidróxido de sodio se vertió a razón de 17 gramos por minuto por 100 gramos de resorcinol. Durante la adición de una mitad de esta solución de sosa cáustica, que exigió para hacerse como 21 minutos, se mantuvo el recipiente de reacción a reflujo total. Durante el resto de la adición se conectó el condensador al recipiente separador y la capa de epíclorohidrina se sometió a nuevo ciclo. Esto exigió 21 minutos más. La masa se calentó luego durante 49 minutos más, al cabo de los cuales no se desprendía ya más agua de la masa de reacción.



12 ENE 1944

246457

El producto se filtró y el filtrado atrevesó fácilmente el medio filtrante.

La sal del filtro acusaba el siguiente análisis:

5	36 %	atravesó un tamiz de 60 mallas (norma norteamericana)		
	10 %	, un tamiz de 80 mallas	"	"
	16 %	, un tamiz de 100 mallas	"	"
	21 %	, un tamiz de 15 mallas	"	"
	7 %	, un tamiz de 150 mallas	"	"

10 Este producto se destiló, a fin de quitar el exceso de epiclorohidrina; el residuo estaba constituido por 97,9 % de éter diflicidílico de resorcinol, que tenía un contenido de oxígeno oxiránico de 12,2 %, y una viscosidad de 230 centipoises a la temperatura de 25° C.

15



246457 57:701

246457

REIVINDICACIONES

En resumen: La Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las reivindicaciones que siguen:

5 1. Un método para producir éter glicídico de un fenol polihídrico mediante la reacción de un fenol polihídrico con epiclorohidrina y un hidróxido de un metal alcalino, caracterizado por el hecho de calentarse una solución de dicho fenol polihídrico en un exceso de epiclorohidrina y agregar un equivalente hemimolar de una solución acuosa concentrada de dicho hidróxido de metal alcalino, a la vez que se mantiene la solución a reflujo total y agregar luego un equivalente hemimolar de dicha solución acuosa concentrada, al mismo tiempo que se quitan por destilación los vapores de agua y de epiclorohidrina de la mezcla de reacción, y quitar el agua de los vapores y hacer regresar la epiclorohidrina a la mezcla de reacción, para ser sometida a nuevo ciclo.

15 2. El método, según se expone en la Reivindicación 1, en el cual el hidróxido de metal alcalino es el hidróxido de sodio.

20 3. Un método para la producción de un éter glicídico de un fenol polihídrico, que consiste esencialmente en lo descrito hasta aquí, en relación con el Ejemplo I ó II.



2 46457

4. Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA PRODUCIR ETHER GLICIDILICO DE UN FENOL POLIHIDRICO MEDIANTE LA REACCION DE UN FENOL POLIHIDRICO CON EPICLOROHIDRINA Y UN HIDROXIDO DE UN METAL AL CALINO".

5
Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de diez páginas escritas a máquina.

Madrid, 12 de enero 1959

ALFONSO UNGRIA

Alfonso Ungria