

AÑO 1959

Expediente núm.



246458

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 DE REGULAR EL GRADO DE ESTERIFICACION DE UN COMPUESTO FENOLICO POR MEDIO DE UN AGENTE ESTERILIZANTE.

Nº 12004

Agente Sr. UNGRIA

57.233

246458



Spain

12 ENL. 1958

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, por "UN MÉTODO DE REGULAR EL GRADO DE ETERIFICACION DE UN COMPUESTO FENOLICO POR MEDIO DE UN AGENTE ETERIFICANTE",

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

Prioridad: De la solicitud norteamericana nº Ser. 708.439 del 13 de enero de 1958.

- - -

Este invento se refiere en general a un método de preparar resinas epoxídicas y, de modo más especial, a un método de regular al grado de eterificación que sufre la resina.

5 Las resinas epoxídicas se emplean profusamente como revestimientos protectores, porque esas resinas poseen las características de buena adhesión, son inertes a la mayoría de las sustancias químicas y de los disolventes, y están dotadas de dureza y flexibilidad. Tales resinas se emplean mucho para unir metales, vidrio y objetos de cerámica. Dichas resinas pueden prepararse mediante esterificación de compuestos fenólicos, tales como los cuerpos fe-

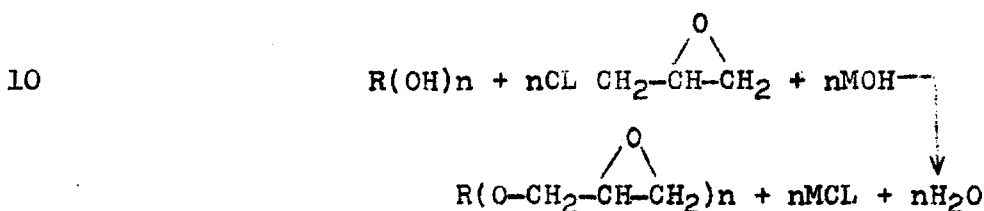
10

246458



noles monohídricos sustituidos, fenoles polihídricos y el producto de condensación de un fenol monohídrico y con un aldehído. Virtualmente todos los grupos hidroxílicos de esos compuestos fenólicos se pueden reemplazar con grupos glicidiloxídicos, haciendo reaccionar un compuesto con un

5 exceso de un agente eterificante, a fin de introducir el grupo epoxi en el compuesto fenólico, y un hidróxido de un metal alcalino, siendo la reacción generalmente la que se indica a continuación:



En estas fórmulas n denota el número de grupos hidroxilo fenólicos contenidos en una molécula del compuesto fenólico;

15

R representa el radical orgánico fenólico a que van unidos los grupos hidroxilo; y

M corresponde a un metal alcalino.

20 El número de grupos glicidílicos u otros grupos alcohílicos epoxídicos que va a reemplazar los grupos hidroxilo depende de las propiedades de que se quiere dotar a la resina. A menudo es conveniente reemplazar solamente una parte de los grupos hidroxilo del compuesto fenólico con ca-

246458



12 ENL. 1954

denas de alcoholos que contienen grupos epoxídicos, a fin de conservar algunos de los grupos hidroxilo para que reaccionen con los otros compuestos durante el proceso de curado de la resina. Entre los agentes de curado, como es bien sabido, figuran compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, tales como las aminas, los ácidos, amidas, mercaptanes, etc. Se acostumbra curar la resina con compuestos polifuncionales, a fin de producir una acción que de lugar a la formación de enlaces reticulares.

Tales resinas epoxídicas se han preparado hasta ahora haciendo reaccionar el compuesto fenólico con un exceso del agente eterificante, a fin de introducir el grupo epoxi y por lo menos una cantidad de hidróxido de un metal alcalino equivalente a los moles de grupos hidroxilo fenólicos del compuesto fenólico. Cuando se va a hacer reaccionar solamente una fracción de grupos hidroxilo, se reduce proporcionalmente la cantidad de agente eterificante. La preparación de la resina se lleva a cabo a una temperatura baja y se emplea una cantidad grande de agua. Esto da lugar a reacciones heterogéneas y a una considerable formación de subproductos.

Se ha descubierto ahora que compuestos fenólicos, tales como los fenoles monohídricos, los fenoles polihídricos y las resinas aldehído-fenólicas pueden prepararse con buen rendimiento de productos de superior calidad me-

246458

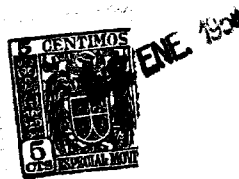


5 diante eterificación del compuesto fenólico en presencia de 2,5 moles, por lo menos, del agente eterificante por mol del compuesto fenólico y varios grupos hidroxilo sustituidos por grupos epoxi, regulados según se desee, graduando proporcionalmente la cantidad de hidróxido de metal alcalino que se emplea.

10 De acuerdo con el invento, se disuelve el compuesto fenólico en 2,5 moles, por lo menos, de un haloalcano epoxidico, a base de los grupos hidroxilo presentes en el compuesto que se va a eterificar, y se agrega una solución alcohólica del hidróxido de metal alcalino en proporción con los moles, hasta alcanzarse el grado de eterificación que se desea. La resina epoxidica que se produce está esencialmente exenta de subproductos y la cuantía en que se reemplazan los grupos hidroxilo por grupos epoxi de la resina es proporcional a la cantidad de hidróxido de metal
15 alcalino que se agrega.

20 Entre los fenoles que tienen un grupo alcohol orto o para correspondiente al grupo hidroxilo fenólico y que son adecuados para la preparación de las resinas del presente invento figuran los o-cresoles y p-cresoles, o-etilfenoles y p-etilfenoles, o-isopropilfenoles y p-isopropilfenoles, los o-terciariobutilfenoles y p-terciariobutilfenoles, o-secundariobutilfenoles y p-secundariobutilfenoles, o-amilfenoles y p-amilfenoles, o-octilfenoles y p-oc-

246458

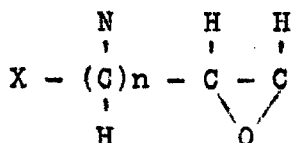


tilfenoles, o-nonilfenoles y p-nonilfenoles y o-alcohol-
resorcinoles y p-alcoholresorcinoles, tales como los
t-butilresorcinoles, t-octilresorcinoles y t-nonilresorci-
noles.

5 En concepto de agente de condensación puede emplear-
se cualquier aldehído que se condense con el determinado
alcoholfenol que se utiliza, aldehídos como el formaldehí-
do, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, heptal-
dehído, benzaldehído, aldehído tóluico, naftaldehído, fur-
furaldehído, glioxal, acroleína, etc., por ejemplo, o com-
10 puestos capaces de engendrar aldehídos, como el parafor-
maldehído, paraldehído, trioxano, hexametenotetramina,
metaldehído o bien puede emplearse cualquiera de los
aldehídos antes indicados, en forma de solución, como, por
ejemplo, la formalina, que puede obtenerse en el comercio.
15 Son asimismo eficaces las mezclas de los compuestos antes
indicados. Se ha visto que para mayor economía en el tiem-
po de reacción, resultan bastante eficaces las mezclas de
paraformaldehído u otras sustancias capaces de engendrar
aldehídos sólidos en solución acuosa de formalina o en so-
20 lución concentrada del aldehído.

El agente eterificante que sirve para introducir el
grupo epoxi en el compuesto fenólico es un haloalcano
epoxídico. Uno de los haloalcanos epoxídicos tiene la
siguiente fórmula:

246458



5 en la que X representa un átomo de un halógeno, por ejemplo, cloro o bromo, y n es un entero, de preferencia y con ventaja, no mayor de 8.

La epiclorohidrina se utiliza ventajosamente en concepto de haloepoxialcano pero entre los otros haloepoxialcanos que pueden emplearse figuran los correspondientes cloruros o bromuros de epoxialcanos monohidroxílicos, tales como el
 10 1-cloro-2,3-epoxibutano, 1-cloro-3,4-epoxibutano, 2-cloro-3,4-epoxibutano, 1-cloro-2-metil-2,3-epoxipropano, 1-bromo-2,3-epoxipentano, 2-clorometil-1,2-epoxibutano, 1-bromo-4-metil-3,4-epoxipentano, 1-bromo-4-etil-2,3-epoxipentano,
 15 4-cloro-2-metil-2,3-epoxipentano, 1-cloro-2,3-epoxioctano, 1-cloro-2-metil-2,3-epoxioctano o 1-cloro-2,3-epoxidecano.

La Fig. 1 ilustra el grado de eterificación de un compuesto fenólico como función de una cantidad de hidróxido de sodio agregado a una mezcla de un compuesto de un
 20 exceso de haloepoxialcano.

La reacción del compuesto fenólico con el haloepoxialcano se lleva a cabo por reacción de un exceso de haloepoxialcano, con adición lenta de una solución alcohólica de un hidróxido de metal alcalino.
 25

246458



Los siguientes ejemplos se ofrecen con el fin de ilustrar el invento:

Ejemplo I

5 Un mol (118 gramos) de una resina de cresol-formaldehido se disuelve en 2,5 moles de epiclorohidrina y se calienta a una temperatura de como 95° C. Se agrega gota a gota 0,33 mol de hidróxido de sodio en alcohol etílico, como solución alcohólica concentrada de sosa cáustica. El alcohol se quita a la misma tasa que se agrega, a fin de mantener en el reactor un volumen constante. Se echó la totalidad de la solución de sosa cáustica en el curso de una hora y la mezcla de reacción se sometió a reflujo por espacio de dos horas. Se filtró la mezcla de reacción en caliente, a fin de quitar el cloruro de sodio y el filtrado se destiló al vacío. El residuo que se obtuvo tenía un contenido de oxígeno oxiránico de 3,07 ó sea un 33,8 % del contenido teórico de 9,09 %.

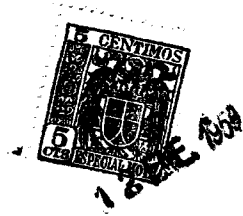
Ejemplo II

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, empleando 0,6 mol de solución alcohólica de hidróxido de sodio. El residuo que se obtuvo tenía un contenido de oxígeno oxiránico de 5,25 ó sea un 57,7 % del contenido teórico.

Ejemplo III

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, empleando 1 mol de solución alcohólica de hidróxido de sodio. El

246458



residuo que se obtuvo tenía un contenido de oxígeno oxiránico de 7,11 ó sea un 78,2 % del contenido teórico.

5 Se ha visto que tanto el hidróxido de sodio como el de potasio producen resultados igualmente adecuados en el procedimiento expuesto. El alcohol puede ser cualquier alcohol alifático inferior, como el metanol, isopropanol y butanol.



246458

57:233

REIVINDICACIONES

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

- 5 1. Un método de regular el grado de eterificación de un compuesto fenólico por medio de un agente eterificante, que consiste en formar una solución, disolviendo dicho compuesto fenólico en dos y medio moles, por lo menos, de dicho agente eterificante, y agregar a dicha solución una cantidad de una solución alcohólica de un hidróxido de un metal alcalino, en proporción al grado de eterificación
10 que se desea.
2. El método a que se refiere la Reivindicación 1, en el cual el agente eterificante es un haloepoxialcano.
3. El método a que se refiere la Reivindicación 2,
15 en el cual el haloepoxialcano es la epiclorohidrina.
4. El método a que se refiere la Reivindicación 1, en el cual el hidróxido de metal alcalino es el hidróxido de sodio.
5. El método a que se refiere la Reivindicación 1,
20 en el cual el alcohol es el etanol o el metanol.
6. El método de regular el grado de eterificación de un compuesto fenólico que consiste esencialmente en lo que se ha descrito, con referencia al Ejemplo 1, 2 ó 3.
7. Un método de regular el grado de eterificación
25 de un compuesto fenólico, que consiste en esencia en lo que se ha descrito con relación al dibujo anexo.

246458



ENE. 1959

8. Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO DE REGULAR EL GRADO DE ETERIFICACION DE UN COMPUUESTO FENOLICO POR MEDIO DE UN AGENTE ETERIFICANTE".

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

Madrid, 12 de enero de 1959

ALFONSO UNGRIA

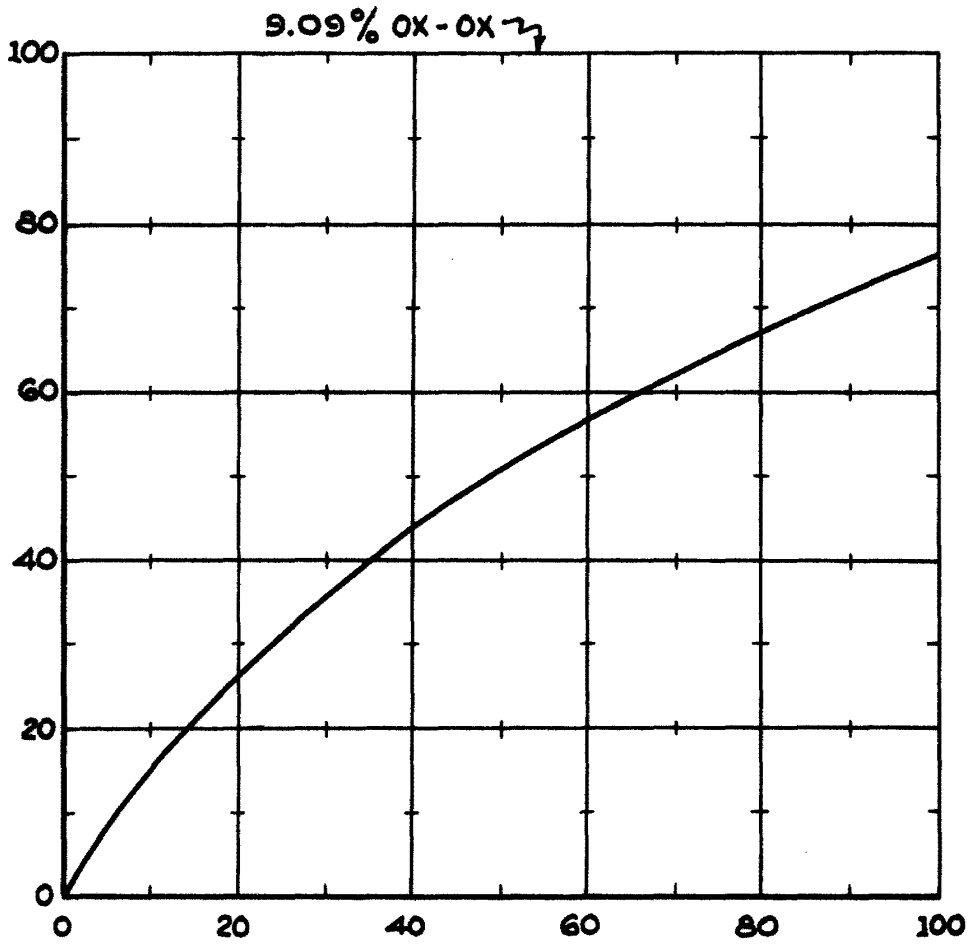


Fig: 1.

LOCAL AVAILABLE
MATERIAL, IN THE AREA OF THE

RESPONSE OF THE

[Handwritten signature]