

331566

PATENTE DE INVENCION

Cas 227 HB 65/228.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la producción de
resinas furánicas"

==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: LES USINES DE MELLE, S.A., entidad francesas, residente
en Saint-Léger-Lès-Melle, Deux-Sèvres, Francia.

==.==.==.==.==.==.==

Se conoce la forma de fabricar resinas a base
de alcohol furfurílico como sigue: se produce un poli-
condensado de alcohol furfurílico por caldeo en medio
acuoso, en presencia de un catalizador ácido tal como
5. los ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, etc. El



policondensado así preparado es insoluble en agua y puede separarse del baño por decantación. Este policondensado o polímero constituye lo que se llama una resina furánica.

5. Después de la eliminación, por lavado, del catalizador ácido y desecación de la resina furánica, ésta puede polimerizarse por la acción de un catalizador solamente (por ejemplo ácido para-tolueno-sulfónico) o por la acción combinada de un catalizador (por ejemplo anhídrido o ácido maleico) y del calor.

10. Las resinas furánicas preparadas de esta forma presentan, en general, dos inconvenientes esenciales:

- su inestabilidad, incluso a baja temperatura, debida principalmente a la eliminación incompleta del ácido que sirve de catalizador de pre-polimerización; esta falta de estabilidad se traduce por un aumento de viscosidad con el tiempo, lo que conduce a una toma de masa de la resina;
- 15.
20. - una polimerización brutal, debida a la presencia de alcohol furfurílico libre, en el curso de su realización.

La solicitante ha comprobado que la utilización del óxido de antimonio Sb_2O_3 como catalizador de pre-condensación del alcohol furfurílico, a razón de 0,1 a 10% en peso y, con preferencia, de 0,3 a 2%, permite eliminar estos inconvenientes y presenta las ventajas siguientes:

25.

- 1) La reacción de pre-condensación es progresiva, lo que permite obtener el grado de condensación
- 30.



deseado y detener el proceso de pre-polimerización en cualquier momento, por simple enfriamiento, no siendo eficaz el óxido de antimonio más que en caliente (120 a 180°).

5. 2) La posibilidad de eliminar totalmente, por decantación, filtración o centrifugación, el óxido de antimonio, que es insoluble en el pre-polímero y el alcohol furfurílico. Esto permite obtener resinas muy estables al envejecimiento.
10. 3) La posibilidad de eliminar fácilmente, por destilación a presión reducida, la totalidad o una parte del alcohol furfurílico que no haya reaccionado, gracias a la estabilidad de la resina. Pueden obtenerse, operando en condiciones convenientes de condensación y de destilación, resinas fluidas o viscosas que contienen muy poco alcohol furfurílico libre.
15. 4) La ausencia de alcohol furfurílico libre permite disponer de una reacción de polimerización más progresiva, lo que facilita la aplicación de la resina.
20. 5) Las resinas furánicas así fabricadas permiten producir resinas "pre-catalizadas" que contienen de 1 a 5% de un catalizador latente (tal como ácido o anhídrido maléico, producto de síntesis diénica del α -metil furano, es decir, anhídrido 2-metil-2,5, exo-3-ciclohexano-1,6-dicarboxílico, etc) cuya acción es iniciada por el calor, sin dejar de conservar una buena estabilidad en frío.

25.

EJEMPLO 1

a) Preparación del pre-polímero:

30.

Se calienta con agitación 1600 g de alcohol



furfurílico y 16 g de óxido de antimonio, al que se añade 30 g de benceno destinado a extraer el agua formada (pueden utilizarse otros extractores de agua de tipos conocidos).

5. Cuando la temperatura de la mezcla alcanza 135-140°, se forma agua que es eliminada por extracción y es separada del benceno por decantación.

10. La temperatura sube regularmente en la base de la cubeta hasta 159°, siendo en este momento la cantidad de agua extraída de 89 g (o sea 30,3% de la cantidad de agua que teóricamente puede liberarse por condensación total de 1600 g de alcohol furfurílico).

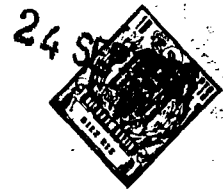
15. La resina bruta así obtenida tiene una viscosidad de 15 centipoises a 25° (tras eliminación del benceno). Contiene en este momento aproximadamente 54% de alcohol furfurílico libre que no ha reaccionado.

b) Eliminación del catalizador:

20. El catalizador puede eliminarse por decantación, filtración y/o centrifugación. Por otra parte, puede bastar una decantación, eliminándose así la mayor parte del óxido de antimonio y no bastando el mineral menudo que queda en la resina bruta para hacer que se prosiga la condensación en el curso de la eliminación si la temperatura es bastante baja (inferior a 120°),

25. c) Eliminación:

30. La resina bruta es calentada a presión reducida (30 mm Hg) con el fin de eliminar el exceso de alcohol furfurílico que no ha reaccionado. Cuando se ha extraído 850 g del alcohol furfurílico y un poco de difurilmetano, la temperatura alcanza 180° en la base de la cubeta se obtiene 650 g de una resina prácticamente



exenta de alcohol furfurílico libre y cuya viscosidad es tan solo de 1200 cps a 25°. Si se hubiera dejado por ejemplo 4% de alcohol furfurílico, la viscosidad de la resina fina no sería más que de 350 cps a 25°.

5. El alcohol recuperado en el curso de la eliminación ha perdido una parte de su reactividad y es preferible destilarlo antes de utilizarlo nuevamente. Sin embargo puede evitarse esta destilación mezclando el alcohol recuperado con alcohol fresco.

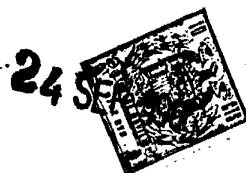
10. EJEMPLOS 2-3-4:

En las mismas condiciones que para el ejemplo 1, se efectuaron condensaciones extrayendo respectivamente 22,8%, 41,5% 51% del agua teórica. La separación del catalizador y la eliminación han sido efectuadas como en el ejemplo 1.

15.	Agua extraída (% del agua teórica)	Alcohol libre extraído (% del alcohol utilizado)	Viscosidad la resina bruta (cps)	Temperatura máxima en eliminación	Viscosidad de la resina eliminada (cps).
20.	22,8	60	13,5	180°	1225
	41,5	38,5	25	180°	1300
	51	32,2	42,5	180°	1425

En el curso de la formación del pre-polímero, se observa que aumenta la temperatura cuando se lleva a cabo la condensación.

25.	Agua extraída	Duración de la operación	Temperatura inicial	Temperatura final
	22,8%	1 h 5	135°	152°
	30,3%	2 h	140°	159°
	41,5%	2 h 30	136°	169°
30.	51%	2 h 45	140°	177°



EJEMPLO 5

Resina catalizada. Incorporación de un catalizador latente.

5. Se incorpora en 1/2 hora, a una temperatura de 20 a 25° y con agitación, 2% de anhídrido maléico en pequeñas fracciones para evitar cualquier elevación de temperatura. Se observa un ligero aumento de viscosidad de la resina que pasa de 240 a 320 cps a 25° durante la operación. Esta viscosidad no evoluciona prácticamente ya durante al menos 3 meses a la temperatura de 25°.

EJEMPLO 6

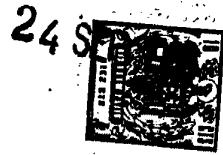
a) Prueba de estabilidad de la resina.

15. Una resina furánica preparada de la misma manera que en los ejemplos anteriores, que contenía menos de 5% de alcohol furfurílico libre y con una viscosidad de 300 cps a 25°, se mantuvo durante 510 h a 100° sin cuajarse en masa.

b) Pruebas de estabilidad sobre la resina que contiene un catalizador latente.

20. A una resina del tipo anterior se incorpora 2% de anhídrido maléico y se llevan muestras a 60, 80 y 100° respectivamente .

	Temperatura	Observaciones
25.	Resina furánica 60°	Sin cambio después de 8 semanas
	+ 2% anhídrido maléico 80°	Cuajado en masa después de 10 días
	100°	" " " 11hora
	Resina furánica + 3% anhídrido maléico 100°	Cuajado en masa después de 3h 40m
30.	Resina furánica + 4% anhídrido maleico 80°	Cuajado en masa después de 48 hrs



Conviene subrayar que la catálisis con óxido de antimonio permite realizar la fabricación continua de la resina furánica, por ejemplo de una de las dos maneras siguientes.

5. A) Se introduce en continuo la mezcla alcohol furfurílico - óxido de antimonio - extractor en un recipiente provisto de un agitador y coronado por una columna que permite eliminar el agua formada.

10. El pre-polímero pasa por derramamiento por un filtro rotativo con o sin pre-capa, según la granulometría del óxido de antimonio.

15. El filtrado alimenta una columna al vacío en el extremo de la cual se extrae el alcohol furfurílico que no ha reaccionado, el cual se recicla. En la base, se obtiene la resina furánica.

20. B) La pre-condensación puede efectuarse en un horno, pasando el alcohol furfurílico en fase líquida o vapor por el catalizador en pastilla calentado. El pre-polímero pasa por una primera columna para eliminar el agua. Por lo demás, la instalación es análoga a la de la forma operatoria A descrita.

- N O T A -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con el número
30. 32.806 de 27 de septiembre de 1965, acogiendo por lo

24 SEP 1953

- tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España sobre: " Procedimiento para la producción de resinas furánicas," caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- "Procedimiento para la producción de resinas furánicas", caracterizado porque se calienta alcohol furfúrico en presencia de óxido de antimonio Sb_2O_3 como catalizador que se separa tras la formación de la resina, y finalmente se polimeriza dicha resina.
 10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea el óxido de antimonio a razón de 0,1 a 10% en peso, con preferencia 0,3 a 2% en peso, con relación al alcohol furfúrico.
 15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, o la reivindicación 2, caracterizado porque el caldeo del alcohol furfúrico con óxido de antimonio se efectúa entre 120 y 180°.
 20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se opera en presencia de un extractor de agua, tal como el benceno, que extrae en forma de azeotropo el agua de reacción a medida que se forma.
 25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el óxido de antimonio se separa de la resina bruta por decantación, filtrado y/o centrifugación.
 30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se separa de la resina bruta, por

24 SEP



- 9 -

destilación a presión reducida, todo o parte del alcohol furfurílico residual.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 4, ca-
racterizado porque se opera en continuo por introducción
continua de una mezcla de alcohol furfurílico, óxido de
antimonio y extractor de agua en un recipiente reactivo
coronado por una columna de destilación que elimina el
agua.

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se opera en continuo por paso de al-
cohol furfurílico, líquido o en vapores, por pastillas a
base de óxido de antimonio calentadas en un horno segui-
do de una columna de destilación que elimina el agua.

15. 9.- "Procedimiento para la producción de resinas
furánicas", tal y como queda substancialmente descrito en
la presente memoria.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a
máquina por una sola cara.

24 SEP 1966

Madrid,

LES USINES DE MELLE, S.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

p. p. Firmado: F. Hernández Rula