



Case 5935/E

341428

C 08 G 09/00

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

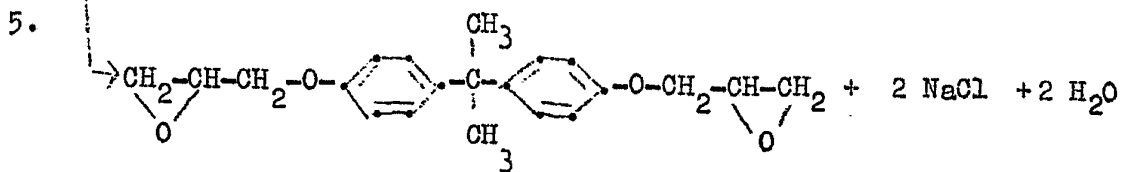
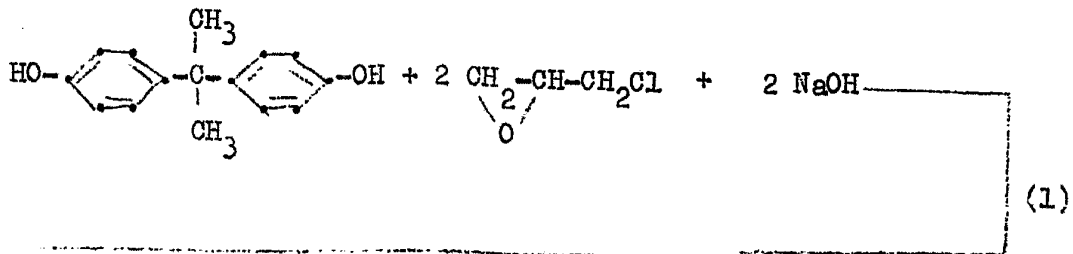
por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ÉTERES GLICIDILICOS DE POLIFENOLES", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- . -

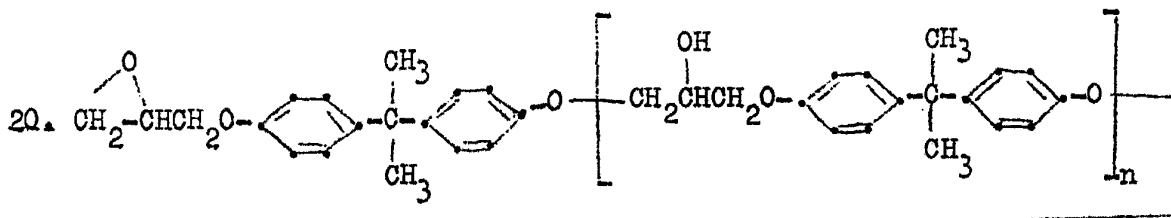
MEMORIA DESCRIPTIVA

- Procedimientos para preparar poliéteres glicídicos de fenoles polivalentes por la reacción del fenol con una epihalohidrina en presencia de álcali se conocen ya y se realizan en gran escala industrial. Por ejemplo,
5. se hace reaccionar bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano (abreviadamente, "diometano" o "bisfenol A") en presencia de un álcali, como el hidróxido sódico, con lo que, junto a productos de reacción polimeros, se obtienen también los éteres diglicídicos monómeros del diometano. La reacción se re-
 10. presenta mediante la ecuación siguiente:

341428



15. Como se desprende de esta ecuación, se necesita 1 mol de epiclorohidrina por mol de grupo hidroxílico fenólico. Sin embargo, con el empleo de esta proporción molar el rendimiento real en éter diglicídico monómero es extraordinariamente escaso y alcanza a lo sumo alrededor de 30 % en peso de producto de reacción. El producto contiene principalmente productos de condensación de peso molecular alto, de la fórmula





- 3 - 341428

donde

n significa un número entero, por lo general en la escala de 1 a 12.

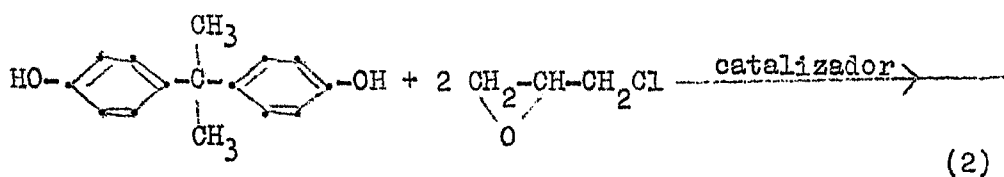
5. Para mejorar el rendimiento en éteres diglicídicos monómeros se ha propuesto introducir la epíclorohidrina en gran exceso estequiométrico; por ejemplo, 2 a 15 moles de epíclorohidrina por 1 mol de grupo hidroxílico fenólico. Se han descrito, y en parte realizado también
10. en gran escala (véase, por ejemplo, las patentes alemanas 1.016.273, 1.116.397 y 1.091.749), un gran número de procedimientos que actúan según este principio. Con este recurso, los rendimientos en poliéter diglicídico monómero pueden aumentarse por lo general hasta el 70 % en peso, en relación al producto de reacción. Pero como en estos
15. procedimientos conocidos la reacción entre el polifenol, la epíclorohidrina y el álcali se realiza por lo general en presencia de un disolvente para el álcali que contiene grupos hidroxílicos (como agua, metanol o éter monometílico de etilenglicol), la reacción principal se acompaña siem-
20. pre de reacciones secundarias de la epíclorohidrina. Entonces se forman, entre otras materias, poliepíclorohidrinas, poliglicorinas y éteres respectivos. Estas impurezas pueden eliminarse en parte por lavado; no obstante, debe tomarse
25. en cuenta que así sólo se recupera una parte (por lo general, del 80 al 90 % en peso) de la epíclorohidrina excedente.



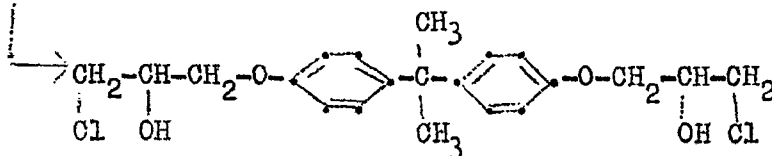
- 4 - 341428

Para lograr productos de reacción con un gran contenido de éteres diglicídicos monómeros y, en consecuencia, un gran contenido de oxígeno epóxido y al mismo tiempo poder recuperar lo más cuantitativamente posible

5. la epiclorohidrina excedente, se ha propuesto en las patentes alemanas 1.154.808 y 1.103.580 efectuar en dos etapas la reacción de la epihalohidrina con el polifenol. En la primera etapa se prepara, en presencia de un catalizador (y más precisamente de un compuesto de litio, como el cloruro de litio, o de un compuesto amónico cuaternario, como el cloruro de tetrametilamonio), por reacción de un polifenol (como el bisfenol A) con un exceso estequiométrico de epiclorohidrina, el éter clorohidrínico, según la igualdad reaccional:
- 10.
- 15.



20.



25.

Después de eliminar el exceso de epiclorohidrina, el éter clorohidrínico formado en la primera etapa se deshidrohalo-



- 6 -

341428

ción necesarios, que se hallan en la escala de 26 a 96 horas, son tan lentos, que el procedimiento resulta antieconómico para la fabricación en gran escala. En particular, el prolongado tiempo de reacción no permite la tantas veces deseada fabricación continua en instalaciones más sencillas, que permite producir con costes de competencia.

5.

Con sorpresa se ha descubierto ahora que todas las desventajas en cuestión pueden evitarse si, después de la formación del éter clorhidrínico en la primera etapa se-

10.

gún la ecuación reaccional (2), se hacen reaccionar los grupos de éter clorhidrínico con la epiclorohidrina excedente en "transeoxidación", a temperatura superior a 60° C y precisamente en ausencia de agua o de disolvente orgánico reactivo con la epiclorohidrina (como un alcohol),

15.

hasta alcanzar un estado de equilibrio químico.

A diferencia de la formación primaria del éter clorhidrínico según la ecuación reaccional (2), que es prácticamente irreversible hasta la temperatura de unos 160° C, la llamada "transeoxidación" según la ecuación reaccional

341428



bierto que en presencia de catalizadores idóneos (como aminas terciarias o sales amónicas cuaternarias), a temperatura de reacción, por ejemplo, de 115° C, el equilibrio se establece al cabo de un tiempo de reacción de 2 a 3 horas; con una temperatura de reacción de 150° C, el equilibrio de reacción se establece por lo general ya al cabo de 5 a 10 minutos y, sorprendentemente, también entonces sin reacciones secundarias.

En una segunda etapa de la reacción, la mezcla reaccional, que se halla en equilibrio químico de transepoxidación, se trata con álcali, de conveniencia a una temperatura más baja que la que es necesaria para establecer el equilibrio de transepoxidación. La cantidad de álcali debe ser suficiente tanto para transformar cuantitativamente en éter glicídílico el éter clorhidrínico que todavía se halla en la mezcla de equilibrio, como para volver a convertir cuantitativamente también en epiclorohidrina la glicerínodiclorohidrina formada. La cantidad de álcali estequiométricamente necesaria es por tanto, independientemente de las concentraciones de equilibrio en éter glicídílico, éter clorhidrínico, epiclorohidrina y glicerínoclorohidrina, de la misma magnitud que la cantidad de álcali consumida en la conocida ecuación reaccional (3). Pueden emplearse álcalis fuertes en estado sólido (como NaOH sólido) o soluciones de álcalis fuertes (como solución acuosa de sosa cáustica). La elaboración de la mezcla



reaccional puede realizarse de manera ya de sí conocida. Dado que los rendimientos, tanto si se calculan respecto al polifenol como respecto a la epihalohidrina reaccionada irreversiblemente, son prácticamente cuantitativos, no se

5. producen en la práctica productos secundarios que dificultan la elaboración final, como ocurre en la mayoría de los procedimientos conocidos y realizados en gran escala industrial. En el procedimiento de este invento, la elaboración puede limitarse en esencia a eliminar de la mezcla
10. reaccionada la epiclorohidrina excedente o renegerada, junto con el agua, lo cual se lleva a cabo ventajosamente por destilación azeotrópica, y luego eliminar la sal común formada, ya sea por filtración o por lavado.

Objeto de este invento es por lo tanto un

15. procedimiento para preparar éteres glicidílicos de polifenoles con gran contenido de oxígeno epóxido, por condensación catalítica del polifenol con una epihalohidrina, en presencia de agua o de disolventes orgánicos reactivos, y ello introduciendo la epihalohidrina en cantidad de 3
20. moles por lo menos por cada equivalente de grupos hidroxílicos fenólicos, lo que hace que se forme el respectivo éter clorhidrínico, y deshidrohalogenación consecutiva del éter clorhidrínico para convertirlo en éter glicidí-
25. lico; procedimiento que se caracteriza en que, después de la formación prácticamente irreversible del éter clorhidrínico, se transepoxidan los grupos de éter clorhidrínico,

**POOR
QUALITY**



- a temperatura superior a 60° C y a lo sumo de 165° C, con la epichlorohidrina que se halla en exceso, convirtiéndolos en grupos de éter glicidílico, lo que hace que una cantidad equivalente de epichlorohidrina, con la adición del haluro
5. de hidrógeno disociado de los grupos de éter clorhidrínico, se transforme en glicerinodichlorohidrina, efectuando la transepoxidación hasta que las concentraciones de éter polifenolpoliclorohidrínico, de éter polifenolpoliglicídico, de epihalohidrina y de glicerinodichlorohidrina en
10. la mezcla reaccional correspondan a las concentraciones de equilibrio químico a la temperatura de la reacción, y en que, después de conseguido el equilibrio químico para la transepoxidación, se deshidrohalogena el éter polifenolpoliclorohidrínico todavía presente en la mezcla reaccional, así como la glicerinodichlorohidrina formada, por
15. tratamiento con la cantidad estequiométrica, a lo menos, de álcali, para hacerlos pasar a éter polifenolpoliglicídico y respectivamente a epihalohidrina, y por último se eliminan de la mezcla reaccional, de manera ya conocida,
20. la epihalohidrina sobrante o regenerada y el haluro de metal alcalino.

La adición de epihalohidrina y la transepoxidación de la primera etapa se realizan convenientemente en el intervalo de temperatura de 80 a 150° C, y preferentemente de 100 a 120° C. La primera etapa puede efectuarse

25. con presión normal o con presión clovada. Tampoco en este



- 11 - 341428

último caso debe sobrepasarse de una temperatura máxima de unos 160° C, para evitar la formación de productos secundarios.

- Entre los polifenoles que entran en consideración con materia de partida para el procedimiento de este invento cabe señalar, además de otros:
- la hidroquinona,
 - la resorcina,
 - el bis(p-hidroxifenil)metano,
 - 10. el bis(p-hidroxifenil)fenilmetano,
 - el bis(p-hidroxifenil)tolilmetano,
 - los polifenoles clorados (como el bis(3-cloro-4-hidroxifenil)dimetilmetano),
 - los productos de condensación de fenoles (como cresol
 - 15. o fenol) con formaldehído (resoles y novolacas),
 - el 1,1,3-tris(p-hidroxifenil)propano,
 - el 1,1,2,2-tetrakis(p-hidroxifenil)etano,
 - el 1,1,3,3-tetrakis(p-hidroxifenil)propano,
 - el alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrakis(p-hidroxifenil)-
 - 20. -1,4-dimetilbenceno,
 - el alfa, alfa, alfa', alfa'-tetrakis(p-hidroxifenil)-
 - 1,4-dietilbenceno y, en particular,
 - el bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano (= diometano o bisfenol A).

25.

En calidad de epihalohidrinás entran en consideración la epibromohidrina y, sobre todo, la epicloro-



- 12 - 341428

hidrina. La epihalohidrina, o respectivamente la epiclorohidrina, se emplea en exceso estequiométrico, y más precisamente se introducen 3 moles, a lo menos, de epihalohidrina por cada equivalente de grupos hidroxílicos fenólicos del polifenol. Pero como el equilibrio químico en la transepoxidación se inclina de manera deseable en favor de una gran concentración de equilibrio en éter polifenol-poliglicidílico mediante un gran exceso de epihalohidrina, se emplea la epihalohidrina, o respectivamente la epiclorohidrina, ventajosamente en cantidad de 5 a 20 y más moles por equivalente de grupos hidroxílicos fenólicos.

Los pasos de reacción según este invento se realizan en presencia de catalizadores. Catalizadores que aceleran la adición de la epiclorohidrina al polifenol con formación de éter clorohidrílico son, por ejemplo, los conocidos por las patentes alemanas, citadas al principio, 1.154.808 y 1.103.580, así como por la patente austríaca 228.512. Son aptos en primer término los catalizadores que tienen buena solubilidad en el medio reaccional. Dado que este medio reaccional debe estar desprovisto de agua o de disolventes orgánicos que tengan grupos hidroxílicos, por lo menos en el paso de la eterificación, los catalizadores solubles solamente en sistemas disolventes fuertemente polares (como las sales metálicas) resultan por lo general menos apropiados.

Catalizadores preferidos con tal buena solubi-



- lidad en el medio reaccional son, sobre todo:
- las aminas terciarias, como
 - la trietilamina,
 - la tri-n-propilamina,
 - 5. la bencildimetilamina y
 - la trietanolamina;
 - las bases amónicas cuaternarias, como
 - el hidróxido de tetrametilamonio y
 - el hidróxido de benciltrimetilamonio;
 - 10. y las sales amónicas cuaternarias, como
 - el cloruro de tetrametilamonio,
 - el cloruro de benciltrimetilamonio,
 - el acetato de benciltrimetilamonio y
 - el cloruro de metiltrietilamonio.
 - 15. Aptos son además, los tioéteres y sales de sulfonio de peso molecular bajo, o respectivamente los compuestos que con las epihalohidrinas se pueden convertir en tioéteres o compuestos de sulfonio, como el sulfuro de hidrógeno, el sulfuro sódico o los mercaptanos. En calidad
 - 20. de tales tioéteres y sales de sulfonio cabe señalar:
 - el sulfuro de dietilo,
 - el sulfuro de beta-hidroxietiletilo,
 - el sulfuro de beta-hidroxipropiletilo,
 - 25. el sulfuro de omega-hidroxi-tetrametilen-etilo,
 - el tiodiglicol,



341428

- el éter mono-beta-cianoctil-tioglicólico,
el sulfuro de dibencilo,
el sulfuro de benciletano,
el sulfuro de bencilbutilo,
5. el yoduro de trimetilsulfonio,
el cloruro de tris(beta-hidroxiethyl)sulfonio,
el bromuro de dibencil-metilsulfonio,
el yoduro de 2,3-epoxipropilmetiletilsulfonio,
el sulfuro de dodecilmethyl y
10. el ditiano.

- No obstante, en ciertos casos pueden emplearse también catalizadores insolubles o difícilmente solubles; por ejemplo, sales de metal alcalino, como cloruro lítico, bromuro lítico, bromuro potásico y acetato sódico,
15. o compuestos orgánicos de peso molecular elevado, insolubles, que contienen, ya sea grupos salinos o grupos que en las condiciones de la reacción se convierten en grupos salinos, ya sea grupos de amida de ácido. Compuestos de esta índole son, por ejemplo, las sales de ácidos orgánicos de peso molecular elevado, como las sales alcalinas,
20. amónicas y amínicas del ácido poliacrílico, pero en particular las resinas llamadas cambiadores de iones.

- El catalizador se emplea convenientemente en concentración de 0,01 a 5 moles, y preferentemente de 0,01
25. a 0,1 moles, por equivalente de grupos hidroxílicos fenólicos.



En la segunda etapa se emplean preferentemente para la deshidrohalogenación álcalis fuertes en estado sólido, como hidróxido potásico o sódico, sólidos y pulverizados. Pero también pueden emplearse, si se quiere, soluciones de tales álcalis, por ejemplo lejía acuosa concentrada de sosa cáustica o de potasa. El álcali se introduce en cantidad por lo menos estequiométrica, calculada en equivalentes de grupos hidroxílicos fenólicos del polifenol reaccionado; pero es conveniente emplear un exceso estequiométrico de 5 a 30 % y, preferentemente, de 10 a 20 %.

La deshidrohalogenación se efectúa convenientemente a temperatura más baja que la de la adición de epíclorohidrina y la transepoxidación en la primera etapa. Se actúa convenientemente en el intervalo de temperatura de 50 a 110° C y, de preferencia, de 50 a 65° C.

Terminada la reacción, se destila la epíclorohidrina de la mezcla reaccional, de manera conocida, en uno o varios pasos. El agua de la reacción y agua añadida eventualmente en forma de lejía acuosa de álcali se destilan por lo general acetótrópicamente con la epíclorohidrina. La eliminación de la sal común que se forma durante la reacción se realiza normalmente por filtración; pero si se quiere puede extraerse también con agua.

Los éteres poliglicidílicos de polifenoles preparados según el procedimiento de este invento tienen un contenido de epóxido casi teórico, lo que corresponde



- a un rendimiento de casi el 100 % respecto al polifenol introducido. El rendimiento calculado respecto a la epíclorohidrina reaccionada es igualmente excelente, pues la epíclorohidrina no reaccionada puede recuperarse por destilación casi cuantitativamente, regenerada o prácticamente exenta de productos secundarios. Sólo un porcentaje muy pequeño de la epíclorohidrina queda presumiblemente en forma de poli(epícloro)hidrinas y en forma de compuestos poliepóxidos en el producto final. Estas poli(epícloro)hidrinas son
5. probablemente responsables del contenido de 1 % aproximadamente de cloro insaponificable en el producto final.
- 10.

- Por la patente austríaca 228.512 se conoce ya la preparación de resinas epóxidas mediante reacción de un difenol con un exceso de epíclorohidrina, en presencia de una resina cambiadora de aniones a base de poliestireno y que contiene grupos de bencilamonio cuaternarios. Según el Ejemplo 3 de dicha patente, se hierven en reflujo durante 5 $\frac{1}{2}$ horas 228 g de bisfenol, 3700 g de epíclorohidrina técnica y 80 g del cambiador de aniones acuoso
15. (marca registrada "DOWEX 1 X 10") y luego se separa el catalizador por filtración y se destila la epíclorohidrina.
20. Con estas condiciones de reacción, la concentración de equilibrio del éter diglicídico de bisfenol A está muy lejos de alcanzarse. Así se desprende claramente de los
25. datos analíticos de la resina epóxida obtenida, que presenta un contenido de oxígeno epóxido de 5,8 % solamente



341428

- 17 -

y un contenido muy elevado de cloro, del 5,3 %. Se trata evidentemente de mezclas de resina con un contenido muy alto de éter clorhidrínico de bisfenol A no deshidrohalogenado. El procedimiento de la patente austríaca 228.512 se aparta

5. por lo tanto diametralmente de la idea del invento aquí expuesto, que es preparar un éter diglicidílico casi puro con un contenido casi teórico de epóxido.

- Se ha descrito además, en la patente norteamericana 3.221.032, un procedimiento para preparar éter glicidílico de bisfenol A en el que, en una primera etapa, se transforman epiclorohidrina y bisfenol, en la proporción molar 10:1 y en presencia de una cantidad catalítica de una solución acuosa al 60 % de cloruro de benciltrimetilamonio, por calentamiento a 150° C, bajo presión y durante 42 minutos, en una mezcla de éter glicidílico de bisfenol y éter clorhidrínico de bisfenol.
- 10.
- 15.

- En una segunda etapa, la mezcla reaccionante se trata a 105° con un exceso estequiométrico del 10 % (calculado respecto a los equivalentes de hidroxilo fenólico) de NaOH sólido en forma de copos, con lo cual se deshidrohalogenan tanto el éter clorhidrínico de bisfenol como la glicerinodichlorohidrina formada. La resina epóxida que se obtiene después de separar la sal común y la epiclorohidrina tiene un peso equivalente de epóxido de 190, lo que corresponde a un contenido de epóxido de 5,26 equivalentes de epóxido por kg únicamente, frente a un contenido
- 20.
- 25.



341428

de epóxido de más de 5,8 equivalentes epoxídicos por kg (en teoría, 5,88) que es alcanzable con el procedimiento del invento. Otra grave desventaja del procedimiento de la patente norteamericana 3.221.032 consiste en que el rendimiento, referido a la epíclorohidrina reaccionada, es peor, porque se forma mayor proporción de productos secundarios (poliglicerinas, entre otros) de los que no puede regenerarse ninguna epíclorohidrina.

Estos peores resultados son atribuibles, de una parte, a que en el procedimiento conocido se emplea una solución acuosa de catalizador, mientras que en el procedimiento de este invento la primera etapa debe transcurrir con estricta exclusión del agua o de otros compuestos que contengan grupos hidroxílicos; de otra parte, el repaso experimental ulterior ha demostrado que calentando a 150° C durante solamente 42 minutos la concentración de equilibrio en éter glicidílico de bisfenol sólo se logra hasta un poco más de la mitad. Sin embargo, el alcance de las concentraciones de equilibrio es una característica importante de este invento, ya que con la interrupción prematura de la reacción de equilibrio (transepoxidación) en la deshidrohalogenación consecutiva con álcali se forman más productos secundarios indeseados y por lo tanto los rendimientos son peores. La patente norteamericana 3.221.032 no podía proporcionar al experto la nueva enseñanza técnica de este invento, porque en ella no se manifiesta en ninguna



341428

- parte que la primera etapa deba llevarse hasta el equilibrio químico de la transepoxidación y porque además en los ejemplos de ella las condiciones experimentales se eligen siempre de modo que no puede lograrse un equilibrio químico para la transepoxidación.
- 5.

E J E M P L O 1

- Se calentó a 115° C, hasta ebullición, una mezcla de 57 g de diacetano, 1388 g de epoclorohidrina y 0,5 g de cloruro de benciltrimetilamonio y se siguió la formación de grupos de éter glicídico, durante la reacción de transepoxidación, tomando pequeñas muestras y, después de destilar en vacío la epoclorohidrina y la glicerinodichlorohidrina formada durante la transepoxidación, determinando por titulación el contenido de epóxido del residuo. Al cabo de 2 $\frac{1}{2}$ horas se había llegado al estado de equilibrio para la transepoxidación; en este punto el contenido de epóxido de una muestra concentrada de resina es de 4,95 equivalentes de epóxido por kg. Se enfrió luego la mezcla reaccional hasta 60° C y se agregaron en porciones, durante 20 minutos, 24 g de hidróxido sódico sólido al 97 %, en forma de polvo. Después de la adición del hidróxido sódico se agitó enérgicamente la mezcla a 60° C, durante 30 minutos más. Se concentró en vacío de 35 mm de Hg el producto de la reacción hasta que toda el agua formada se hubo destilado acotrópicamente. Seguidamente se
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



separó por filtración la sal común formada y se la lavó con un poco de epíclorohidrina. Luego se concentró todavía más el producto, primeramente con vacío de 20 mm de Hg, para recuperar la epíclorohidrina sobrante, y a continuación con vacío de 0,2 mm de Hg, para eliminar los últimos vestigios de porciones volátiles.

Se obtuvieron 86 g de una resina epóxida amarilla, entre líquida y viscosa, con las siguientes características:

10.	contenido de epóxido:	5,87 equivalentes de epóxido por kg (en teoría: 5,88)
	cloro:	1,1 %
	cloro hidrolizable:	0,1 %.

15. La resina epóxida obtenida consta prácticamente de éter diomotan-diglicídílico puro. El contenido de cloro procede presumiblemente de una pequeña adición de poli(epícloro)hidrinas.

20. A 80° C, la primera etapa de la reacción (adición de epíclorohidrina y transepoxidación) transcurre más lentamente que en el punto de ebullición. Para lograr el equilibrio se necesitan alrededor de 14 horas, en lugar de sólo 3 horas. A 60° C, la primera etapa de la reacción transcurre tan despacio, que se necesitarían varios días para llegar al equilibrio.

25.



E J E M P L O 2

5. Se calienta a 117° C, hasta ebullición, una mezcla de 57 g de diometano, 694 g de epíclorohidrina y 0,25 g de trietilamina. Al cabo de 3 horas se ha llegado al equilibrio de transepoxidación. En este punto, el contenido de epóxido de una muestra concentrada de resina es de 4,58 equivalentes epoxídicos por kg. Después de enfriar hasta 50° C, se trata la mezcla, de la manera descrita en el Ejemplo 1, con 24 g de hidróxido sódico sólido al 97 %.

10. Después de la deshidratación azeotrópica, la filtración de la sal común y la concentración por destilación de las porciones volátiles, se obtienen 83 g de una resina amarilla, entre líquida y viscosa, con las siguientes características:

15.

contenido de epóxido:	5,86 equivalentes de epóxido por kg
cloro:	1,3 %
cloro hidrolizable:	0,2 %.

20. E J E M P L O 3

25. Se calentó a 116° C, hasta ebullición, una mezcla de 114 g de diometano, 463 g de epíclorohidrina y 0,25 g de cloruro de beneciltrimetilamonio. Al cabo de 4 horas se llegó al equilibrio de transepoxidación. En este punto, el contenido de epóxido de una muestra concentrada de resina es de 3,42 equivalentes epoxídicos por kg. Se



- 22 - 341428

enfrió luego hasta 50° C el producto de la reacción y se le trató con 49,5 g de hidróxido sódico al 97 %, sólido, que se añadieron en porciones durante 20 minutos. Se agitó enérgicamente la mezcla reaccional a la misma temperatura durante 30 minutos más y al devolver la epoclorohidrina al matraz de reacción se destiló acootrópicamente el agua formada. Se separó por filtración con ayuda de tierra activa la sal común formada, se la lavó con un poco de epoclorohidrina y por último se concentró el producto por destilación de las porciones volátiles. Se obtuvieron 165 g de una resina viscosa amarilla, de las características siguientes:

	contenido de epóxido:	5,7 equivalentes de epóxido por kg
15.	cloro:	1,45 %
	clorohidrolizable:	0,1 %.

La sal común puede eliminarse también por lavado con agua, en lugar de filtración. Si la eliminación de la sal se efectúa por lavado, la resina que se obtiene está menos colorada.

E J E M P L O 4

Se calentó a 120° C, hasta ebullición, una mezcla de 114 g de diometano, 278 g de epoclorohidrina y 0,25 g de cloruro de benciltrimetilamonio. Al cabo de 3



341428

horas se alcanzó el equilibrio de transepoxidación. En este punto el contenido de epóxido de una muestra concentrada de resina es de 2,6 equivalentes epoxídicos por kg.

A continuación se trató la mezcla, tal como se ha descrito

5. en el Ejemplo 3, con 49,6 g de hidróxido sódico al 97 %, sólido, se deshidrató el producto de la reacción a la manera del Ejemplo 3 y se le sometió a la elaboración final. Se obtuvieron 158 g de una resina epóxido viscosa y amarilla, de las siguientes características:

10. contenido de epóxido: 5,6 equivalentes de epóxido por kg
cloro: 1,3 %
cloro hidrolizable: 0,2 %.

15. EJEMPLO 5

Se calentó a 116° C, hasta ebullición, una mezcla de 110 g de resorcina, 925 g de epoclorohidrina y 0,5 g de cloruro de benciltrimetilamonio. Al cabo de 4 ho-

20. ras se llegó al equilibrio de transepoxidación. En este punto, el contenido de epóxido de una muestra concentrada de resina es de 4,5 equivalentes epoxídicos por kg. Se enfrió entonces hasta 50° C el producto de la reacción y se le trató con 99 g de hidróxido sódico al 97 %, sólido, que se añadieron en porciones durante 20 minutos. Se agitó vi-
25. gorosamente la mezcla a la misma temperatura durante 30



- 24 - 341428

minutos más y al devolver la epoclorohidrina al matraz de reacción se destiló acotrópicamente el agua formada. Se separó por filtración, con ayuda de tierra activa, la sal común formada, se la lavó con un poco de epoclorohidrina y por último se concentró el producto por destilación de la epoclorohidrina sobrante. Se obtuvieron 217 g de una resina epóxida amarilla y viscosa, de las características siguientes:

10.	contenido de epóxido:	8,5 equivalentes de opóxido por kg
	cloro:	1,29 %
	cloro hidrolizable	0,1 %.



- 25 - 341428

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núm.

8193/66 del 6 de Junio de 1.966 y núm. 5876/67 del 25 de Abril

5. de 1.967, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1.- Procedimiento para preparar éteres glicidílicos de polifenoles con gran contenido de oxígeno epóxido, por condensación catalítica del polifenol con una epihalohidrina, en presencia de agua o de disolventes orgánicos reactivos, y ello introduciendo la epihalohidrina en cantidad de 3 moles a lo menos por cada equivalente de grupos hidroxílicos fenólicos, lo que hace que se forme el respectivo éter clorhidrínico, y deshidrohalogenación consecutiva del éter clorhidrínico para convertirlo en éter glicidílico; procedimiento que se caracteriza en que, después
15. de la formación prácticamente irreversible del éter clorhidrínico, se transepoxidan los grupos de éter clorhidrínico, a temperatura superior a 60° C y a lo sumo de 165° C, con la epiclorohidrina que se halla en exceso, convirtiéndolos
20. en grupos de éter glicidílico, lo que hace que una cantidad equivalente de epiclorohidrina, con la adición del haluro de hidrógeno disociado de los grupos de éter



- clorhidrónico, se transforme en glicerinodichlorohidrina, efectuando la transepoxidación hasta que las concentraciones de éter polifenol policlorohidrónico, de éter polifenolpoliglicídílico, de epihalohidrina y de glicerinodichlorohidrina en la mezcla reaccionante correspondan a las concentraciones de equilibrio químico a la temperatura de la reacción, y en que, después de conseguido el equilibrio químico para la transepoxidación, se deshidrohalogena el éter polifenolpoliclorohidrónico todavía presente en la mezcla reaccional, así como la glicerinodichlorohidrina formada, por tratamiento con la cantidad estequiométrica, a lo menos, de álcali, para hacerlos pasar a éter polifenolpoliglicídílico y respectivamente a epihalohidrina, y por último se elimina de la mezcla reaccional, de manera ya conocida, la epihalohidrina sobrante o regenerada y el haluro de metal alcalino.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse epichlorohidrina en calidad de epihalohidrina.
- 20.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplearse diometano en calidad de polifenol.
- 25.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse la epihalohidrina en cantidad de 5 a 20 moles por cada equivalente de grupos hidro-



xílicos fenólicos.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse en calidad de catalizador una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria.
10. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse el catalizador en concentración de 0,01 a 5 moles, y preferentemente de 0,01 a 0,1 mol, por equivalente de grupos hidroxílicos fenólicos.
15. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por efectuarse la adición de la epihalohidrina y la transeoxidación en la primera etapa a temperatura de 80° C a lo menos y de 150° C a lo sumo, y con preferencia de 100 a 120° C.
20. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que la deshidrohalogenación con álcali se efectúa a temperatura más baja que la adición de epiclorohidrina y la transeoxidación en la primera etapa.
9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por efectuarse la deshidrohalogenación con álcali a 50-110° C, y preferentemente a 50-65° C.
25. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por emplearse, en calidad de álcali, hidró-



xido potásico o sódico, sólido.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por emplearse el álcali en exceso estequiométrico de 5 a 30 %, y preferentemente de 10 a 20%.
- 5.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado en que, una vez terminada la reacción, se destila azeotrópicamente con epíclorohidrina el agua de la reacción.
- 10.
13. Procedimiento para preparar éteres glicídlicos de polifenoles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15.

Madrid, a 5 de Junio de 1.967.

p. a.

JAIME ISERRA

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ