



Case 6612/E

374257

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

SECCION TECNICA
CLASIFICACION C
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETERES POLI-GLICIDILICOS" a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

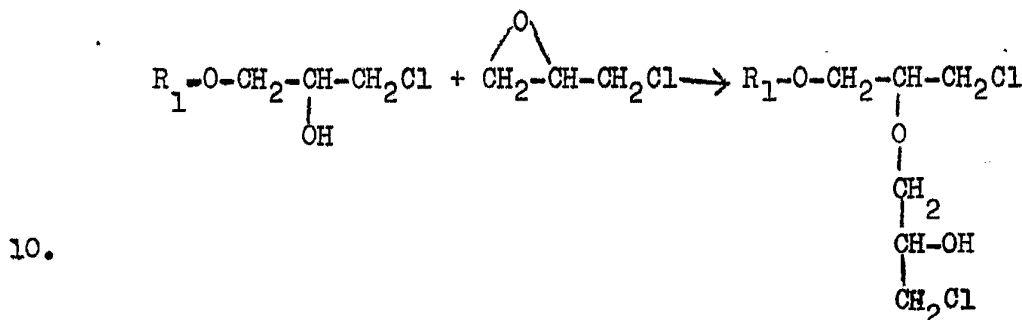
MEMORIA DESCRIPTIVA

- Para la preparación de éteres glicidílicos alifáticos se conoce hoy en día un procedimiento de una sola etapa y un procedimiento de dos etapas. El procedimiento de una etapa, que es objeto, por ejemplo, de
5. la patente francesa nº 1 097 112, se caracteriza por añadirse, en presencia de álcali fuerte, epiclorohidrina (de preferencia en exceso) a los compuestos hidroxílicos y desdoblarse cloruro de hidrógeno. En el procedimiento de dos etapas, se adiciona catalíticamente en
  10. la primera etapa epiclorohidrina, en presencia de un

374257



ácido de Lewis (como trifluoruro de boro, tetracloruro de estaño o ácido p-toluensulfónico) al compuesto hidroxílico. Surge entonces en grandes proporciones, como reacción secundaria, la adición de epíclorohidrina a éter clorohidrínico ya formado, según la ecuación reaccional:



15. donde  $R_1$  denota un radical alifático o cicloalifático, y se procede de nuevo a desdoblar cloruro de hidrógeno con ayuda de álcalis fuertes (como hidróxido sódico, aluminato sódico, zincato sódico o metasilicato sódico). Un procedimiento de esta índole es el que se describe, por ejemplo, en la patente norteamericana 2 581 464.

20. Estos procedimientos dan, en la preparación de los éteres glicidílicos de alcoholes alifáticos, de glicoles sencillos o de glicerina, resultados satisfactorios. En consecuencia, se los emplea también en escala industrial. Aptitud menos buena tienen, sin embargo, para la preparación del compuesto glicidílico de compues-

374257



tos hidroxílicos polivalentes que sean sólidos a la temperatura ambiente. Las dificultades crecen a medida que aumenta la equivalencia de hidroxilo y el punto de fusión.

5. Mientras el procedimiento citado primeramente sólo da rendimientos muy malos de éter poliglicídico, en el procedimiento de las dos etapas se obtienen productos oscuros y muy viscosos, con escaso contenido de epóxido y que están impurificados con poli-epiclorohidrina. El riesgo de gelificación prematura es grande. Para prevenirlo, se recomienda en la patente norteamericana 2 184 464 el empleo de agentes de deshidrohalogenación caros, como aluminato sódico finamente dividido, etcétera. Un representante típico de los compuestos polihidroxílicos de punto de fusión alto con los que falla el procedimiento perteneciente al estado de la técnica es la pentaeritrita. En la patente ultimamente citada se recomienda por lo tanto emplear como disolvente para la pentaeritrita glicol o glicerina. Después de la reacción con la epiclorohidrina y del desdoblamiento de cloruro de hidrógeno, se obtienen por lo tanto mezclas resinosas complejas de los compuestos glicídicos de ambos componentes, cuya separación acarrea, como es evidente, grandes dificultades y costes. También la glicidilación de la sorbita se alcanza únicamente de manera muy insatisfactoria; el producto de reacción resultante muestra solo 40 % del contenido teórico de grupos
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

374257



- epoxídicos. Otros compuestos o clases de compuestos cuya glicidilación con los procedimientos conocidos hoy en día no se logra o tan solo se logra de manera insatisfactoria con la dipentaeritrita, la manita, los mono-,
5. oligo- y poli-sacáridos, los polialcoholes cicloalifáticos de punto de fusión alto (como el 2,2-bis-(p-hidroxiciclohexil)-propano, fácilmente asequible por hidrogenación de bisfenol A) y los alfa,omega-glicoles de cadena lineal con más de 10 átomos de carbono.
10. Se ha descubierto sorprendentemente que todas las dificultades que se han expuesto pueden evitarse y los compuestos polihidroxílicos mencionados antes pueden convertirse con rendimientos elevados en éter poliglicidílico, si la adición de una epihalogenhidrina (de preferencia, la epiclorohidrina) se efectúa
15. en presencia de 1,4-dioxano. Esto no presupone en absoluto que el compuesto polidroxílico que se ha de hacer reaccionar deba estar disuelto totalmente en 1,4-dioxano al principio de la reacción. La acción del 1,4-
20. dioxano de facilitar la reacción se manifiesta también en el sistema heterogéneo y es por ello tanto más sorprendente. En este punto cabe señalar que el 1,4-dioxano ya ha sido propuesto como disolvente o diluyente en el desdoblamiento de cloruro de hidrógeno. Esta medida puede tal vez combinarse
25. con la adición, según este invento, de epiclorohidrina

374257



- en presencia de 1,4-dioxano, pero no se reivindica en el cuadro del invento que aquí se expone. Puntos de vista de economía en la técnica de procedimiento conducen más bien a excluir el dioxano antes del desdoblamiento del cloruro de hidrógeno. El motivo es el siguiente: los catalizadores ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ , etcétera) que aceleran la adición de epiclorohidrina son inactivados, e incluso descompuestos, por el agua. El sistema homogéneo o heterogéneo de compuesto polihidroxílico / epiclorohidrina / catalizador / 1,4-dioxano debe pues ser anhidro. Ahora bien, si en la segunda etapa de la reacción se desdobra cloruro de hidrógeno de la manera convencional con hidróxido sódico, se forma por mol de NaOH un mol de agua. La mayoría de las veces, el hidróxido sódico se agrega en forma de solución acuosa. De este modo se hidrata el 1,4-dioxano; pero para la primera etapa de la reacción se necesita, como ya se ha dicho, 1,4-dioxano anhidro. Si entonces se quiere volver a emplear para la primera etapa de la reacción el 1,4-dioxano destilado después de la segunda etapa de la reacción, es preciso deshidratarlo previamente. Pero la separación destilativa del agua y el 1,4-dioxano no es realizable de manera económicamente soportable a causa de que la diferencia de los puntos de ebullición es de 1,5°C únicamente. Resulta por lo tanto conveniente
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

374257



destilar después de la primera etapa de la reacción el 1,4-dioxano todavía anhidro y realizar la segunda etapa, si es preciso, en otro disolvente que sólo sea poco miscible con el agua, como tolueno, xileno, butanol o metilacetona.

5.

En lugar de dioxano puro, puede emplearse también en la primera etapa una mezcla de disolvente constituida por 30 % en peso, a lo menos, de dioxano y otro disolvente orgánico con punto de ebullición de

10.

70° C a lo menos, que no sea reactivo con la epiclo-  
rohidrina. Disolventes orgánicos apropiados que pueden emplearse en combinación con el dioxano, pero en cantidad que no sobrepase del 70 % en peso de la mezcla de disolvente, son, por ejemplo, el heptano, el

15.

octano, el 1,2-dicloroetano, el 1,2,2-tricloroetileno, el benceno, el tolueno, el xileno, el clorobenceno, la metiletacetona, el acetato de etilo y el acetato de

20.

butilo. Los rendimientos empeoran algo por el empleo conjunto de estos otros disolventes; no obstante, los resultados son siempre mejores que en los procedimientos de preparación conocidos hasta ahora.

25.

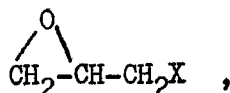
Objeto de este invento es por consiguiente un procedimiento para la preparación de éteres poliglicídicos por condensación de compuestos polihidroxílicos, alifáticos o cicloalifáticos, con una epihalogenhidrina, en presencia de ácidos de Lewis como cataliza-

374257



dores, caracterizado por transformarse en una primera, etapa compuestos polihidroxílicos alifáticos o cicloalifáticos que presentan un punto de fusión de 80° C a lo menos, por reacción con una epihalogenhidrina de la fórmula

5.



donde

- X significa un átomo de cloro o de bromo, en presencia de un disolvente constituido por 100 a 30 % en peso de 1,4-dioxano y 0 a 70 % en peso de otro disolvente orgánico que tenga un punto de ebullición de 70° C a lo menos y que no sea reactivo con la epihalogenhidrina, en los respectivos éteres clorohidrínicos y, en una segunda etapa, deshidrohalogenarse los grupos de éter clorohidrínicos, de manera ya conocida, con agentes desdobladores de haluro de hidrógeno, para formar grupos de éter glicidílico.
- 10.
- 15.

- Una modalidad preferida de realización del procedimiento consiste en recuperar en forma anhidra el 1,4-dioxano por destilación después de la primera etapa de reacción y efectuar la deshidrohalogenación con álcali en presencia de un disolvente que sólo sea poco miscible con el agua.
- 20.

En muchos casos es ventajoso eliminar por destilación azeotrópica durante la reacción el agua que

374257



se ha aportado y originado en la deshidrohalogenación. En calidad de epihalogenhidrinas son particularmente aptas la epiclorohidrina y la epibromohidrina.

- En calidad de compuestos con menos de dos grupos hidroxílicos alifáticos o cicloalifáticos y punto de fusión superior a 80°C cabe citar: la pentaeritrita y sus oligómeros, como la dipentaeritrita; la arabita, la sorbita, la manita y la dulcita; las pentosas, como la arabinosa, la xilosa o la ribosa; las hexosas, como la glucosa, la fructosa, la manosa o la galactosa; los oligosacáridos, como la maltosa, la sacarosa, la lactosa y la rafinosa; los polisacáridos, como el almidón y la celulosa; los polialcoholes cíclicos, como la quinita, la quercita y la isonita, lo mismo que el 2,2'-bis-(p-hidroxiciclohexil)-propano; los alfa,omega-glicoles de cadena lineal con más de 10 átomos de carbono, como el 1,12-dodecandiol o el 1,18-octadecandiol; la 4,4'-di-(beta-hidroxietoxi)-difenilsulfona y también los respectivos estereoisómeros y las mezclas racémicas, siempre que fundan por encima de 80°C.

- En calidad de catalizadores para la adición de una epihalogenhidrina a los compuestos polihidroxílicos citados antes son particularmente aptos los ácidos de Lewis, como, por ejemplo,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,



374257

$ZnCl_2$  y  $BF_3$  y sus complejos con compuestos orgánicos, lo mismo que el ácido toluensulfónico.

5. En calidad de agentes desdobladores de haluro de hidrógeno para la segunda etapa del procedimiento, son aptos los alcalis fuertes; por ejemplo, hidróxido sódico anhidro o lejía acuosa de sosa cáustica. Sin embargo, pueden emplearse también el aluminato sódico, el silicato sódico o el zincato sódico.

10. Como ejemplos de disolventes de miscibilidad limitada con el agua, destinados a la segunda etapa del procedimiento, cabe señalar: el benceno, el tolueno, el xileno, el butanol, la metilisobutilcetona y la ciclohexanona.

15. Los éteres poliglicidílicos obtenidos por el procedimiento de este invento son en su mayoría mezclas de diversos compuestos glicidílicos, Contienen en gran medida grupos hidroxílicos no reaccionados sobre todo cuando se ha empleado epiclorohidrina en exceso. Dado que, como ya se ha dicho, el grupo
20. hidroxílico del éter clorohidrínico está capacitado para la ulterior adición de epiclorohidrina, se originan también en parte poliéteres clorados, cuyos átomos de cloro no pueden ser desdoblados en las condiciones del procedimiento. De ahí que los pro-
25. ductos del procedimiento contengan siempre algunos porcentajes de cloro.



374257

- Los éteres poliglicidílicos preparados según el procedimiento de este invento, además de servir para los fines de empleo técnicos que son usuales para las resinas epóxicas, son aptos en
5. alto grado para la protección de las superficies. En formulaciones apropiadas, dan películas de barniz y revestimientos muy brillantes y de extraordinaria resistencia a los disolventes y sirven por otra parte como aglutinantes orgánicos en las materias de construcción, por ejemplo para aumentar la firmeza y para la
10. hidrofobación del hormigón.

- En los ejemplos que siguen, en tanto no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Los
15. volúmenes y las partes en peso se refieren entre sí como el mililitro y el gramo.



374257

EJEMPLO 1

- Se calienta, con agitación y refrigeración por reflujo, una mezcla de 3,4 partes de pentaeritrita finamente molida y 10 partes de 1,4-dioxano. Después de
5. añadir 0,23 partes de tetracloruro de estaño, se instilan, agitando e hirviendo en reflujo, 12,95 partes de epiclo-rohidrina. La relación molar de pentaeritrita a epiclo-rohidrina es de 0,025 : 0,14. La pentaeritrita se disuelve en el curso de la reacción, y entonces se enfría a 50° C.
10. Después de reducir la presión hasta 60 Torr, se destila el 1,4-dioxano. Ya no se percibe entonces epóxido. Se agregan 22 partes de tolueno y se destila a 55-60°C y 100 Torr por medio de un separador de agua, mientras se instilan 12 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %. Se separan
15. en total 7,1 partes de agua. Terminada la destilación aceotrópica, se añaden 15 partes de agua, se agita bien y se separan las fases. Se lava con 4 partes de solución acuosa al 50 % de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , se separa otra vez y se seca la solución toluénica sobre 2 partes de sulfato sódico an-
20. hidro. Después de filtrar, se destila el tolueno a 15 Torr, hasta llegar a una temperatura interna de 135°C. Se obtienen 10,9 partes (85,9 % de la teoría) de un líquido amarillo, con las características siguientes:



374257

	Contenido de epóxido:	7,15 equivalentes por kg (90,9 % de la teoría)
	Contenido de cloro:	10,45 %
5.	Viscosidad (a 25° C):	460 centipoises
	Índice colorimétrico según Gardner/Holdt:	7

10. Si en este ejemplo 1 se emplea como disolvente, en lugar de 1,4-dioxano puro, una mezcla en partes iguales de 1,4-dioxano y tolueno (relación ponderal, 1:1), se obtiene un éter glicídilico con un contenido de epóxido de 6,78 equivalentes epoxídicos por kg (86,1% de la teoría), en un rendimiento cuantitativo del 77,2 % del teórico.

15. EJEMPLO 2

20. Se suspenden en 30 volúmenes de 1,4-dioxano 7,53 partes de dipentaeritrita y se calienta la mezcla en ebullición y agitando. Después de añadir 0,7 partes de tetracloruro de estaño, se instilan 18,5 partes de epiclorohidrina. La relación molar de dipentaeritrita a dicloropiridina es 0,0297 : 0,2. Se deja hervir en reflujo por una noche y luego se destila el 1,4-dioxano en vacío parcial. Ya no se percibe entonces epóxido.

374257



Se disuelve a continuación el residuo en una mezcla en partes iguales de butanol y tolueno y se deshidrohalogena con 22,8 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al 35 %, a  $-4^{\circ}\text{C}$  y con buena refrigeración externa. Se lava con 30 partes de agua, se deshidrata por destilación azeotrópica a unos  $50^{\circ}\text{C}$ , se clarifica sobre "Hyflo-Super-Cel" (marca registrada de un producto comercial de la JOHNS-MANVILLE INTERNATIONAL CORPORATION para kieselgur preparado y normalizado) y se destila el disolvente a 15 Torr hasta que la temperatura interna es de  $150^{\circ}\text{C}$ . Queda como residuo una resina flúida y de color amarillo pálido.

	Rendimiento:	18 partes (92,3% de la teoría)
15.	Contenido de epóxido:	6 equivalentes por kg (65,8 % de la teoría)
	Viscosidad (a $25^{\circ}\text{C}$ ):	600 centipoises
	Índice colorimétrico según Gardner/Holdt:	4

20. EJEMPLO 3

Se suspenden en 60 volúmenes de 1,4-dioxano 18,2 partes de sorbita y se calienta en ebullición. Después de añadir 0,25 volúmenes de eterato dietílico de trifluoruro bórico, se instilan 27,8 partes de epicloro-

374257



hidrina mientras se agita y se refrigera en reflujo.

La relación molar de sorbita a epiclorohidrina es de 0,1 : 0,3. Surge una reacción exotérmica y la sorbita entra gradualmente en disolución. Al final

5. de la instilación, se hierve en reflujo por 100 minutos más; después de ello ya no se percibe epóxido.

a) Deshidrocloración con lejía de sosa cáustica

De la mitad de la mezcla reaccional

10. anterior se exime el 1,4-dioxano a 65 Torr y 70° C. Luego se disuelve el residuo en 30 partes de tolueno y se deshidrohalogena a 50-55° C y 60-80 Torr con 15,0 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %. Se filtra para separar la sal común formada, se lava bien con tolueno y se elimina éste en vacío. Se obtienen 17,2
15. partes (98,3 % de la teoría) de una resina de color amarillo claro, con un contenido de epóxido de 5,8 equivalentes por kg (67,7% de la teoría).

b) Deshidrocloración con aluminato sódico

20. Se calienta a 95° C y agitando la segunda mitad de la solución dioxánica, con 20 partes de alginato sódico (contenido de  $Al_2O_3 = 51\%$ ), durante 8,75 horas. Se enfría hasta la temperatura ambiente, se filtra, se lava con otras 30 partes de 1,4-dioxano y se concentra a 100° C/15 Torr. Se obtienen 5,45 g (31,2 %
25. de la teoría) de una resina de color amarillo claro, con un contenido de epóxido de 4,7 equivalentes por kg (54,8 % de la teoría).



374257

EJEMPLO 4

- Se disuelven a temperatura de ebullición 708 partes de 2,2-bis-(p-hidroxiciclohexil)-propano en 2000 volúmenes de 1,4-dioxano. Se añaden 2,3 partes de tetracloruro de estaño y, agitando y a 90°C, se instilan 555 partes de epiclorohidrina. La relación molar de 2,2-bis-(p-hidroxiciclohexil)-propano a epiclorohidrina es de 2,95 : 6. Se deja que la reacción prosiga a dicha temperatura por 2 horas, mientras se añaden por tres veces 2,3 partes cada vez de SnCl<sub>4</sub>, para mantener la reacción en marcha, después de lo cual ya no se percibe epóxido. Con buena refrigeración externa, se introducen a 30°C 300 partes de hidróxido sódico finamente pulverizado. Se deja proseguir la reacción por tres horas y luego se filtra para separar las materias sólidas. Se lava<sup>por</sup> dos veces con 250 volúmenes de 1,4-dioxano, se purifican los filtrados y se destila en vacío el 1,4-dioxano hasta una temperatura interna de 80°C. Se obtienen 951 partes (90,7 % de la teoría) del éter diglicidílico con las características siguientes:
- |                       |  |
|-----------------------|--|
| Contenido de epóxido: | 4,8 equivalentes por kg<br>(85,3 % de la teoría) |
| Contenido de cloro:   | 2,9 %  |

= 16 =

374257



Viscosidad (25°C): 1400 centipoises  
Indice colorimetrico  
(Gardner/Holdt): 5

EJEMPLO 5

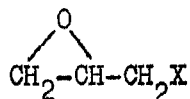
5. Se calientan en ebullición 606 partes de 1,12-dihidroxi-dodecano (punto de fusión, 81°C), 4,64 partes de  $\text{SnCl}_4$  y 1000 volúmenes de 1,4-dioxano y se instilan, a 100°C, 583 partes de epíclorohidrina. La relación molar de 1,12-dihidroxi-dodecano a epíclorohidrina es de 3:6,3. A los 40 minutos del final de la instilación, el contenido de epóxido de la mezcla reaccional ha bajado a 0,06 equivalentes por kg. Se deshidrohalogena con 300 partes de hidróxido sódico finamente pulverizado y se elabora como en el
10. Ejemplo 4. Se obtienen 970 partes (100 % de la teoría) de una masa blanca, cerosa y cristalina, con punto de fusión de 35°C. El contenido de grupos epoxídicos es de 5,52 equivalentes por kg (89,2 % de la teoría) y el contenido de cloro es de 3,4%.

374257

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 patentes suizas núms. 18312/68 del 6.12.68 y 15834/69 del 22.10.69.

5. 1. Procedimiento para la preparación de éteres poliglicídilicos por condensación de compuestos polihidroxicos, alifáticos o cicloalifáticos, con una epihalogenhidrina, en presencia de ácidos de Lewis como catalizadores, caracterizado por transformarse en una primera etapa
10. compuestos polihidroxicos alifáticos o cicloalifáticos que presentan un punto de fusión de 80°C a lo menos, por reacción con una epihalogenhidrina de la fórmula



donde

15. X significa un átomo de cloro o de bromo, en presencia de un disolvente constituido por 100 a 30 % en peso de 1,4-dioxano y 0 a 70% en peso de otro disolvente orgánico que tenga un punto de ebullición de 70°C a lo menos y que no sea reactivo con la epihalogenhidrina,
20. en los respectivos éteres clorohidrínicos y, en una segunda etapa, deshidrohalogenarse de manera ya conocida los grupos de éter clorohidrínicos con agentes desdoblado-

374257

res de haluro de hidrógeno, para convertirlos en grupos de éter glicídilico.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la primera etapa en presencia de 1,4-dioxano puro como disolvente.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por emplearse, en calidad de epihalogenhidrina, la epiclorohidrina.
10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto polihidroxílico, la pentaeritrita.
5. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto polihidroxílico, la dipentaeritrita.
15. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto polihidroxílico, la sorbita.
20. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto polihidroxílico, el 2,2-bis-(p-hidroxiclohexil)-propano.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto polihidroxílico, el 1,12-dihidroxidodecano.

374257

9. Procedimiento para la preparación de éteres poliglicídicos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de Diciembre de 1969

~~JOSE RODRIGUEZ~~  
P. P.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ