

423191



423191

P.- 56.750

OZ 462

MEMORIA DESCRIPTIVA

FC 2-4-76

Int. Cl.: C08G

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. für Forschung und Patentverwertung,
Zürich

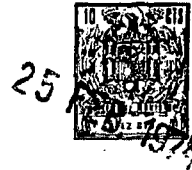
entidad suiza

con domicilio en Stampfenbachstrasse 38, Zürich,
Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIGLICIDILETERES
DE BAJO PESO MOLECULAR "

(Clase Internacional C08g)

423191



5 El invento concierne a un procedimiento mejorado para la preparación de poliglicidiléteres de bajo peso molecular, a los poliglicidiléteres propiamente dichos, que han sido obtenidos según este procedimiento, así como a su utilización para el endurecimiento.

10 En la bibliografía se describieron diferentes procedimientos para la esterificación de fenoles polivalentes con epíclorhidrina en presencia de hidróxido de sodio, siendo añadida gota a gota una solución acuosa de álcali a una solución de fenol polivalente en un exceso de epíclorhidrina a temperaturas a las cuales el agua es expulsada azeotrópicamente con la epíclorhidrina en exceso, y precipitando la sal como subproducto molesto, obstruyendo las conducciones y exigiendo para su eliminación, en el caso de
15 producción a gran escala técnica de las resinas epoxídicas, un tratamiento largo y costoso. El modo de trabajo conocido para liberar de sal a la resina consiste en la adición de hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno o xileno, o hidrocarburos halogenados o cetonas a la mezola de sal y resina, disolviéndose la resina en el disolvente y permaneciendo sin disolver la sal. La sal puede ser separada entonces por filtración o lavado con agua. También este modo de trabajo es muy costoso.

20 Con el fin de orillar estas dificultades se describieron en la bibliografía de patentes diferentes proce-



5 dimientos, que llevan a cabo la eterificación de fenoles po
livalentes con epíclorhidrina en presencia de lejía de sosa
acuosa y en presencia de alcoholes primarios alifáticos (pa
tente canadiense número 658.455), alcoholes secundarios ali
fáticos (patente de los Estados Unidos 2.848.435) o cetonas
alifáticas con 4 átomos de carbono como máximo (patente bri
tánica 849.036). En estos procedimientos la sal resultante
es disuelta en la fase acuosa y es separada de la fase or
gánica, que contiene disuelta la resina así como el exceso
10 de epíclorhidrina.

Las desventajas de este modo de procedimiento
de preparación son la fácil formación de subproductos, por
ejemplo glicidilésteres de los correspondientes disolventes
que tienen grupos hidroxilo, y las coloraciones de las re
sinas, que aparecen con facilidad, en el caso de utilizarse
15 cetonas alifáticas como disolvente, ya que tal como es sa
bido las cetonas alifáticas son sensibles a las lejías. Ade
más de ello la utilización de disolventes da lugar a un au
mento del volumen de la mezcla de reacción, es decir exi
ge reactores mayores, y por consiguiente da lugar a meno
res rendimientos de espacio-tiempo. Como otra desventaja ha
de ser considerado el efecto de dichos disolventes como fa
vorecedores de la disolución para epíclorhidrina en agua,
provocándose en la posterior separación de la fase acuosa
20 desde la fase orgánica considerables pérdidas de epíclorhi
drina y de disolventes, que pasan a la canalización junto

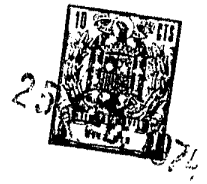
423191



con la fase acuosa, lo cual en el caso de una puesta en práctica a gran escala técnica puede tener como consecuencia un perjuicio para las aguas residuales.

5 Con el fin de lograr menores pérdidas de epí-
clorhidrina ya se llevaron a cabo, en dos procedimientos
ya conocidos, primero una eterificación catalítica comple-
ta o incompleta del fenol polivalente con epíclorhidrina
(como catalizadores se utilizaron, por ejemplo, compuestos
de amonio cuaternario o aminas terciarias) y luego (de acuer-
do con la patente de los Estados Unidos 3.221.032) se tra-
10 ta la mezcla de reacción con una dispersión anhidra de ál-
cali en xileno o se trata un álcali anhidro en forma de co-
pos o (de acuerdo con la DOS 2.028.136) con una solución
acuosa de álcali, siendo expulsada el agua azeotrópicamente
15 desde la mezcla de reacción durante el tratamiento con álca-
li. En ambos procedimientos la sal precipitada, tal como ya
se ha citado, debe ser eliminada mediante complicados pro-
cesos de centrifugación o filtración largos y costosos. Ade-
más de ello, también en este caso, de modo similar a como
20 en los procedimientos precedentemente citados, aparecen di-
ficultades desde el punto de vista técnico y de aparatos en
el caso de una puesta en práctica a gran escala técnica, ya
que la sal precipitada puede obstruir las conducciones, lo
cual en ciertos casos tiene como consecuencia una inte-
25 rrupción de la producción con mucho gasto de tiempo y de cos

423191



tos. El presente invento tiene la misión de desarrollar un procedimiento rentable, realizable a gran escala técnica con el menor riesgo posible (por ejemplo de obstrucción con sal de las conducciones tubulares) y favorable para el ambiente, para la producción de poliglicidil éteres de bajo peso molecular de fenoles polivalentes.

Por consiguiente este invento concierne a un procedimiento para la preparación de poliglicidiléteres de bajo peso molecular de fenoles polivalentes mediante una eterificación catalítica por lo menos del 60% (referido al número de los grupos OH fenólicos) de un fenol polivalente con 3 a 8 equivalentes por cada grupo OH fenólico, con epihalogenohidrina y subsiguiente tratamiento con álcali de la mezcla así obtenida. Dicho procedimiento está caracterizado porque este tratamiento con álcali se lleva a cabo con una solución acuosa de álcali que contiene 0,5 a 0,98 equivalentes de compuesto de álcali por cada grupo hidroxilo fenólico y cuya concentración no es mayor que la concentración de saturación de la sal formada (en el tratamiento con álcali) a la correspondiente temperatura de la mezcla de reacción,

a) tratando la mezcla de eterificación con la antedicha solución acuosa de álcali a temperaturas de por lo menos 50°C, separando luego la fase acuosa (es decir la solución de sal) y separando por destilación la epihalogenohidrina

423191

25



desde la fase orgánica y tratando ulteriormente el residuo con solución acuosa de álcali; o

5 b) separando por destilación desde la mezcla de eterificación la totalidad de la epihalogenohidrina o una parte (especialmente 50 a 90% en peso de la misma) y tratando el residuo con la antedicha solución acuosa de álcali a temperaturas de por lo menos 50°C, separando la fase acuosa, separando por destilación de la fase orgánica la epihalogenohidrina restante y la formada durante el
10 previo tratamiento con álcali, y tratando ulteriormente el residuo tal como se describe en a).

De "bajo peso molecular" significa aquí un poliglicidiléter, que a 25°C tiene una viscosidad de 6.500-30.000 cP, especialmente de 7.000-15.000 cP, si este poliglicidiléter había sido preparado a base de bisfenol A y epiclorhidrina. La "sal" (formada durante el tratamiento con álcali) la constituye el halogenuro de metal alcalino formado en la utilización del álcali y de la epihalogenohidrina. Dado que en calidad de epihalogenohidrina, por razones eco
15 nómicas y técnicas, se utiliza de modo prácticamente exolusivo la epiclorhidrina y como álcali se utiliza casi exolusivamente NaOH, esta sal consiste por consiguiente casi siempre en NaCl. De acuerdo con la definición se ha de ajustar la concentración del álcali de modo tal que a la correspon
20 diente temperatura de reacción se presente una solución de

423191



sal casi saturada (especialmente de NaCl). Tal solución de sal puede ser separada con facilidad de la fase orgánica después de haberse efectuado la reacción.

5 Después de la eterificación catalítica, la mezcla de reacción contiene en el caso de una eterificación completa epiclorhidrina, 1,3-dicloropropanol-2, clorhidrina del fenol polivalente y glicidiléteres del fenol polivalente, y en el caso de una eterificación incompleta contiene además de ello también fenol polivalente libre.

10 El 1,3-dicloropropanol-2 se forma en la eterificación catalítica del fenol polivalente con epiclorhidrina como consecuencia de una reacción de equilibrio de la epiclorhidrina en exceso y de la clorhidrina del fenol polivalente (véase W. Bradley, J. Firrest y O. Stephenson, 15 J. of Org. Chem. Soc. 1589-1598 (1.951)).

20 El tratamiento con lejía se lleva a cabo (de acuerdo con la variante a + b) a una temperatura de la mezcla que se encuentra por debajo de su temperatura de reflujo, especialmente a 70-90°C. La sal formada durante el tratamiento con lejía es disuelta en la fase acuosa y separada de la fase orgánica.

25 Luego la epiclorhidrina es separada de la fase orgánica por destilación, siendo separado por destilación también el 1,3-dicloropropanol-2 que ha reaccionado debido al tratamiento con lejía para formar la epiclorhidrina. El

423191



residuo que contiene la resina es sometido a un segundo tra-
tamiento con lejía con el fin de saponificar ampliamente la
cantidad restante del cloro hidrolizable.

De acuerdo con los datos de la bibliografía, la
5 presencia de agua durante la reacción de fenoles polivalen-
tes y epiclorhidrina con un álcali ha sido descrita como muy
perturbadora y como causa de la formación de subproductos in-
deseables de alto peso molecular así como de bajo peso mole-
10 cular. Además de ello se consideran como especialmente mo-
lestas las dificultades que aparecen durante la separación
entre la fase orgánica y la fase acuosa, ya que dicha sepa-
ración es muy larga y frecuentemente incluso no se puede lle-
var a cabo. También son muy grandes con tal modo de trabajo
las pérdidas de epiclorhidrina.

15 En contra de esta opinión, se ha encontrado con
sorpresa que la presencia de agua durante el tratamiento con
lejía después de una eterificación catalítica completa o in-
completa (según la definición por lo menos 60% de grupos hi-
droxilo fenólicos eterificados) de fenoles polivalentes con
20 epiclorhidrina no empeora de ninguna manera la calidad de las
resinas epoxídicas obtenidas, toda vez que la separación de
las fases transcurría sin las dificultades esperadas y las
pérdidas de epiclorhidrina eran mínimas (por ejemplo 4 g de
epiclorhidrina por 1 mol de bisfenol A empleado, véase Ejem-
25 plo 1). En la preparación de las resinas no aparecieron las

423191

25



dificultades que podría provocar la sal precipitada, por ejemplo obstrucción de las conducciones, sobrecalentamientos excesivos así como formación de incrustaciones y deposiciones de sal así como el procedimiento largo y costoso para la separación de la sal. Estos resultados se logran en especial si se procede de acuerdo con una de las formas de realización preferidas que posteriormente se indiquen.

Fenoles polivalentes apropiados son fenoles mononucleares y polinucleares con 2 y más grupos hidroxilo fenólicos tales como por ejemplo hidroquinona, resorcina, bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano ("bisfenol A"), bis-(4-hidroxifenil)-metano ("Bisfenol F"), dihidroxidifenilsulfona y resinas de novolaca polinucleares (resinas de fenol-formaldehido no endurecibles). Además, pueden utilizarse también fenoles polivalentes sustituidos con alcohol y con halógenos, por ejemplo condensados de cresoles con aldehidos, tales como formaldehido, bisfenoles halogenados por ejemplo "tetrabromobisfenol A".

Se prefiere el bisfenol A (y eventualmente también el bisfenol F).

Catalizadores apropiados para la esterificación de fenoles polivalentes con epiclorhidrina son fosfinas terciarias así como compuestos de fosfonio cuaternarios, tales como trifenilfosfina, tributilfosfina o cloruro de tetrafe-

423191

25



5 nilfosfonio; además de ello sulfuros orgánicos así como
compuestos de sulfonio tales como sulfuro de dibutilo,
sulfuro de diisopropilo o yoduro de trimetilsulfonio; ade
más compuestos de betaína, así como también aminas ter-
ciarias, tales como trietilamina y N,N'-dimetilalanilina. Ca
talizadores preferidos son compuestos de amonio cuaterna-
rios por ejemplo cloruro de tetrametilamonio, cloruro de te
traetilamonio y bromuro de tetrametilamonio, prefiriéndose
por razones económicas los cloruros de amonio cuaternarios
10 especialmente el cloruro de benciltrimetilamonio y el clo-
ruro de benciltriethylamonio.

La concentración del catalizador se escoge muy
pequeña. preferiblemente de 0,004-0,025 moles, especialmen
te de 0,005-0,01 moles por cada grupo hidroxilo fenólico.

15 Dado que el procedimiento de acuerdo con el in
vento es empleado para la preparación de poliglicidiléteres
de bajo peso molecular, la proporción molar de epíclorhidri
na por cada grupo hidroxilo fenólico se escoge de acuerdo
con la definición entre 3 y 8, preferiblemente entre 5 y 6.
20 Evidentemente pueden utilizarse también mayores excesos de
epíclorhidrina, pero entonces los rendimientos de espacio-
tiempo son pequeños y se trabaja de manera antieconómica.
En el caso de la selección de menores excesos de epíclorhi
drina aumentan en la resina los poliglicidiléteres de alto
25 peso molecular (viscosidad mayor que 30.000 cP) lo cual no

423191



entra dentro de la idea de la presente solicitud.

5 La duración de la reacción de los grupos hidroxilo fenólicos con epíclorhidrina en presencia de un catalizador es dependiente de la cantidad utilizada de catalizador y de la temperatura de reacción así como del catalizador propiamente dicho.

10 Para visualizar la dependencia del tiempo de esterificación con la temperatura de esterificación se representan en la siguiente Tabla I los tiempos de reacción para la esterificación completa de bisfenol A con epíclorhidrina (1:10 molar), con cloruro de bencil-trimetilamonio en calidad de catalizador.

15 En el caso de una esterificación catalítica incompleta de los grupos hidroxilo fenólicos se escogen preferiblemente cantidades lo más pequeñas posibles de catalizadores y tiempos de reacción cortos. Para la realización de este procedimiento de acuerdo con el invento se deben esterificar de acuerdo con la definición por lo menos 60%, preferiblemente por lo menos 85% de los grupos hidroxilo fenólicos.

20

25

423191



Tabla 1

5	Catalizador: cloruro de bencil trimetilamonio		
	Cantidad de catali- zador Moles de ca- talizador/1 mol de bisfenol A	Temperatu- ra de reac- ción (°C)	Tiempo de reac- ción horas
	0,05	120°C	1
	0,02	120°C	2 $\frac{1}{2}$
10	0,01	120°C	3 $\frac{1}{2}$
15	0,05	40°C	24

20 De acuerdo con la variante b), el primer trata-
 miento con álcali, es decir el que tiene lugar después de la
 eterificación catalítica, se lleva a cabo de acuerdo con la
 definición después de una destilación de epíclorhidrina com-
 pleta o incompleta. La destilación de la epíclorhidrina se ha
 25 ce posible por lo tanto con facilidad, ya que la diferencia de

423191



puntos de ebullición de la epíclorhidrina y del 1,3-dicloropropanol-2 es grande (epíclorhidrina : punto de ebullición 119°C; 1,3-dicloropropanol-2; punto de ebullición 174°C). En caso de utilizarse una columna de destilación la epíclorhidrina separada por destilación no contiene nada de 1,3-dicloropropanol-2; si se renuncia a tal columna dicha epíclorhidrina contiene sólo 2,5% (en peso) de 1,3-dicloropropanol-2.

El deficit de compuesto alcalino utilizado para la deshidrocloración, preferiblemente lejía de sosa, es de acuerdo con la definición de 0,5-0,98, en especial de 0,6-0,8 equivalentes del compuesto de álcali por cada equivalente del fenol polivalente. La concentración de la solución acuosa de álcali es de 16 a 25% en peso, preferiblemente de 20 a 23 % en peso, si la sal formada es NaCl, lo cual ocurre de modo preferente - tal como precedentemente se ha dicho -. En el caso de utilizarse soluciones más concentradas precipitaría la sal formada, lo cual no entra dentro de la presente solicitud, y en el caso de utilizarse soluciones más diluidas la separación de la fase acuosa desde la fase orgánica plantearía dificultades.

De acuerdo con una forma de realización preferida, nueva e inventiva, del procedimiento según el invento la concentración final de lejía se logra mezclando la mezcla de reacción primero con una determinada cantidad y mezclando a continuación dicha mezcla con una solución acuosa de álcali al 40-60%, preferiblemente al 50-48%, de manera que resulte una

423191



concentración final de lejía de 16 a 25% en peso, preferible-
mente de 20 a 23% en peso. En efecto, mediante esta forma de
realización, una vez efectuada la reacción, se facilita la se-
paración entre la fase acuosa y la fase orgánica, lo cual era
5 absolutamente inesperado.

Se ha encontrado además que es ventajoso, en lo que
se refiere a la calidad de la resina final, que la solución
acuosa de álcali esté dividida en varias porciones (preferible-
mente 2 a 3 porciones) siendo separada cada porción de lejía
10 después de tratamiento con la misma, antes de que se añada

la siguiente porción. También esta forma de realización es
nueva y sorprendente. Sirve para las variantes a) + b). Des-
pués del primer tratamiento con álcali (de acuerdo con la
variante a) + b) la fase acuosa (fase inferior) es separada
15 y la epilohidrina es separada por destilación, pudiendo
aplicarse los procedimientos de destilación usuales, que se
utilizan en la técnica (tales como por ejemplo destilación
sin vacío, evaporador en capa delgada con vacío y la llamada
destilación súbita).

20 Tanto de acuerdo con la variante a) como también
de acuerdo con la variante b) el poliglicidiléter del fenol
monovalente existente en el residuo es tratado de acuerdo con
la definición nuevamente con una solución alcalina acuosa (* se
segundo tratamiento con álcali). La cantidad del álcali utili-
25 zado para ello es escogida de modo tal que la suma total del
álcali utilizado en el primer tratamiento con álcali sea por

423191



lo menos de 1,1, preferiblemente de 1,15 moles de álcali por cada grupo OH fenólico.

La concentración de la lejía acuosa en el segundo tratamiento con álcali es como máximo de 23% en peso y como mínimo de 10% en peso. Esta concentración final deseada puede lograrse también mezolando el residuo primero con agua y luego mezclando a dicha mezcla con una lejía concentrada (preferiblemente lejía acuosa al 48-50% en peso de álcali) de manera que la concentración final, tras haber añadido la lejía, es preferiblemente de 23 a 10% en peso, lo cual también en este caso facilita la subsiguiente separación entre fases.

Este tratamiento posterior con lejía se puede llevar a cabo de modo usual en presencia de hidrocarburos aromáticos, por ejemplo xileno o tolueno, alcoholes alifáticos, por ejemplo n-butanol o mezclas de xileno o tolueno y n-butanol. Se ha encontrado de modo sorprendente que se logra una realización preferente del tratamiento posterior con lejía tratando el residuo de resina primero con la lejía acuosa, preferiblemente durante 0,25-2 horas a 50-90°C, preferiblemente 70-90°C, y a continuación, después del tratamiento, mezclando con un disolvente no miscible con agua, que disuelve a la resina epoxídica, tal como por ejemplo xileno, tolueno, n-butanol, metiletilcetona, o mezclas de xileno o tolueno, con n-butanol o metiletilcetona, de manera que se logra una separación entre fases de la fase acuosa y de la fase orgánica. Tras la separación de la fase acuosa

423191



(fase inferior) la fase orgánica es neutralizada con un compuesto que reacciona de modo ácido en agua, por ejemplo con ácido sulfúrico diluido o ácido fosfórico o solución acuosa de NaHSO_4 , de NaH_2PO_4 o de KH_2PO_4 .

5 La fase orgánica es lavada con agua. Tras la destilación de la mayor parte del disolvente bajo presión normal la resina es separada por filtración y a continuación, con el fin de liberarla de porciones fácilmente volátiles, es mantenida durante $\frac{1}{2}$ - 1 hora a 160-170°C a 30 Torr.

10 Las resinas epoxídicas preparadas de acuerdo con el procedimiento del invento pueden ser empleadas con los agentes endurecedores usuales para resinas epoxídicas, tales como por ejemplo aminas, aminoamidas, o anhídridos de ácidos carboxílicos, para la preparación de duroplastos de elevado valor.

15 Los siguientes ejemplos explican el invento.

Ejemplo 1 (variante a)

1ª etapa (reacción con epíclorhidrina).

20 Mezcla A:

228 g de bisfenol A (1 mol)

925 g de epíclorhidrina (10 moles)

1,875 g de cloruro de benciltrimetilamonio (BTAC) (0,01 moles)

La mezcla A es mantenida durante $\frac{1}{2}$ hora a 85-90°C.

25



2ª etapa (1ª alcalinización)

5 A la mezcla de reacción A se añaden 80 g de H₂O, la mezcla es agitada intensamente, es tratada con 48 g de solución acuosa al 50% de NaOH (0,6 moles) (10 minutos de tiempo de adición gota a gota + 20 minutos de tiempo de reacción, temperatura de reacción 80-90°C) y la fase acuosa es separada.

10 La fase orgánica es mezclada con 70 g de H₂O, la mezcla es agitada intensamente, es tratada con 48 g de solución acuosa al 50% de NaOH (0,6 moles) (10 minutos de adición gota a gota + 20 minutos de tiempo de reacción, temperatura de reacción 80-90°C) y la fase acuosa es separada.

15 La epíclorhidrina en exceso es separada por destilación primero a presión normal (temperatura de la fracción de colas hasta de 140-145°C) y luego en vacío (hasta 145-150°C/30 Torr).

Epíclorhidrina obtenida en total = 736,0 g; pérdida de epíclorhidrina : 4 g/1 mol de bisfenol A.

3ª etapa (2ª alcalinización = alcalinización del residuo)

20 El residuo de resina epoxídica es disuelto en 225 ml de una mezcla de 20 partes en peso de n-butanol + 80 partes en peso de xileno. La solución es agitada vigorosamente con 244 g de solución acuosa al 18% de NaOH durante 1,5 horas a 80 - 85°C y la solución acuosa es separada.

25 La fase orgánica es neutralizada con 30 ml de solu

423191



ción al 2% de NaHSO_4 . Los disolventes son separados luego por
destilación a 140°C a la presión normal, son separados por
filtración de la sal restante y los disolventes restantes son
a continuación separados por destilación en vacío. Luego la
5 resina es liberada de las porciones fácilmente volátiles du-
rante $\frac{1}{2}$ hora a $160-170^\circ\text{C}$ y 30 Torr.

Rendimiento de resina epoxídica: 328 g.

Propiedades de la resina epoxídica :

Viscosidad a 25°C : 8.600 cP.

10 Índice de epóxido : 0,536 equivalentes/100 g de resina

Cloro hidrolizable: 0,1 %

Índice de color de acuerdo con Gardner : 2

Ejemplo 2. (Variante a) (Etapas como en el ejemplo 1)

15 1ª Etapa

Mezcla A:

228 g de bisfenol A (1 mol)

925 g de epíclorhidrina (10 moles)

20 1,875 g de cloruro de benciltrimetilamonio (BTAC) (0,01 moles)

La mezcla A es mantenida durante $\frac{1}{2}$ hora a $85-90^\circ\text{C}$.

2ª Etapa

A la mezcla de reacción A se añaden 50 g de H_2O , la
mezcla es agitada intensamente, es tratada con 32 g de solución
25 al 50% de NaOH (0,4 moles), (10 minutos de tiempo de adición

423191



gota a gota + 20 minutos de tiempo de reacción, temperatura de la reacción 80-90°C) y la fase acuosa es separada.

5 La fase orgánica es tratada nuevamente 2 veces cada vez con 50 g de H₂O + 32 g de solución al 50% de NaOH tal como arriba se indica.

La epíclorhidrina es separada por destilación igual que en el Ejemplo 1. Pérdida de epíclorhidrina = 5 g/l mol de bisfenol A.

La 3ª Etapa se lleva a cabo en el Ejemplo 1.

10 Rendimiento de resina epoxídica : 322 g

Propiedades de la resina epoxídica:

Indice de epóxido: 0,536 equivalentes/100 g

Viscosidad a 25°C: 9410 cP

Cloro hidrolizable: 0,07 %

15 Indice de color de acuerdo con Gardner:

2

Ejemplo 3 (Variante a) (Etapas como en el Ejemplo 1)

1ª Etapa

20 Mezcla A:

3.700 g de epíclorhidrina (40 moles)

912 g de bisfenol A

7,5 g de cloruro de benciltrimetilamonio (BTAC) (0,04 moles)

La mezcla es mantenida durante ½ hora a 116-120°C

25

423191



2ª Etapa

La mezcla de reacción es mezclada cuidadosamente con 570 g de H₂O. La temperatura de la mezcla desciende a aproximadamente 80°C-75°C. La mezcla es tratada con 384 g de solución al 50% de NaOH (déficit de 60%) (tiempo de adición gota a gota 10 minutos y agitación ulterior durante 30 minutos). La temperatura de la reacción es de aproximadamente 80°C. La lejía es separada. Luego la epíclorhidrina es separada por destilación bajo presión normal (temperatura de la fracción de colas 140-a 145°C).

La epíclorhidrina restante es separada por destilación en vacío (hasta 150°C /30 Torr).

Epíclorhidrina obtenida en total = 2.944 g, pérdidas de epíclorhidrina = 16 g lo que corresponde a 4 g/l mol de bisfenol A.

3ª Etapa.

La resina es tratada durante 1½ horas a 75°C con 1.100 g de solución acuosa al 16% de NaOH. A la mezcla se añaden luego 960 g de xileno y la lejía es separada. La fase orgánica es neutralizada con 150 ml de solución acuosa al 2% de NaHSO₄ y a continuación el disolvente es separado por destilación como en el Ejemplo 1.

Rendimiento de resina epoxídica:	1.290 g
Índice de epóxido:	0,53 equivalentes/ 100 g de resina
viscosidad a 25°C:	12.000 cP
Cloro hidrolizable:	0,06 %
Índice de color de acuerdo con Gardner:	2

423191

25



Ejemplo 4: (Variante b)

1ª Etapa: (Reacción con epíclorhidrina y separación de la epíclorhidrina por destilación).

5
228 g (1 mol) de bisfenol A.
925 g (10 moles) de epíclorhidrina
1,86 g (0,01 moles) de cloruro de benciltrimetilamio (BTAC)

10
La mezcla es mantenida durante 3,5 horas a 120-125°C (a reflujo). 573 g de epíclorhidrina (6,2 moles) son separados por destilación a 150 Torr a una temperatura de la fracción de colas hasta de 100°C. En la destilación no se utiliza ninguna columna de destilación. El análisis por cromatografía gaseosa de la epíclorhidrina destilada indica:

15
Epíclorhidrina : 98,8 % en peso
1,3-dicloropropanol-2 : 1,2 % en peso

2ª Etapa (1ª alcalinización)

20
El residuo consta de diclorhidrina del bisfenol A + 1,3 - dicloropropanol + epíclorhidrina. Es tratado con la lejía que tiene la siguiente composición a 55°C durante 40 minutos (adición gota a gota durante 20 minutos + agitación ulterior durante 20 minutos).

25
350 g de solución al 22% de NaOH (77 g de NaOH = 1,925 moles),
lo que corresponde a 96,5% de la lejía necesaria según las condiciones estequiométricas.

423191



La fase acuosa (fase inferior) es separada y la epiclorhidrina es separada por destilación (primero a presión normal y a continuación a 10 Torr hasta 140°C).

Epiclorhidrina separada por destilación : 145 g análisis OG 100%
5 Pérdida de epiclorhidrina : 22 g/l mol de bisfenol A.

3ª Etapa. (2ª alcalinización)

El residuo de resina es disuelto en 300 g de una mezola (de 10 partes en peso de n-butanol + 90 partes en peso de xileno). La solución fué tratada con 100 g de solución al 15% de NaOH (0,375 moles) durante $\frac{1}{2}$ hora a 65-70°C, luego la lejía fué separada y a continuación neutralizada durante 10 minutos a 80-85°C con 150 ml de solución acuosa al 5% de KH_2PO_4 y la fase acuosa fué separada. La fase orgánica es separada por destilación a presión normal hasta 140°C, es separada por filtración de la sal restante y los disolventes restantes son a continuación separados por destilación en vacío. La resina epoxídica es liberada luego de las porciones fácilmente volátiles durante $\frac{1}{2}$ hora a 160-170°C /30 Torr.

20 Rendimiento de resina epoxídica : 328 g.
Indice de epóxido de la resina epoxídica : 0,543 equivalentes/100 g
Viscosidad a 25°C : 8.200 cP
25 Cloro hidrolizable : 0,11 %

423191



Porciones volátiles : 0,3 %
Indice de color de acuerdo con Gardner : 2

Ejemplo 5. (Variante b) (Etapas como en el Ejemplo 4)

1ª Etapa

5

Mezcla A:

228 g	1 Mol	Bisfenol A
925 g	10 moles	Epiclorhidrina
9,3 g	0,05 moles	Cloruro de benciltrimetilamonio

10

La mezcla A es mantenida a 50°C durante 30 horas.

6,5 moles de epiclorhidrina (600 g de epiclorhidrina al 100% según análisis por cromatografía gaseosa (CG) son separados por destilación a 150 Torr a una temperatura de la fracción de co-
las hasta de 100°C y con una columna de destilación. Como resi-
duo queda sólo diclorhidrina del bisfenol A + 1,3- dicloropropanol-2.

15

La 2ª Etapa se lleva a cabo igual que en el Ejemplo 4.

Epiclorhidrina separada por destilación: 122 g Análisis CG 100%

20

Pérdidas de epiclorhidrina: 18 g

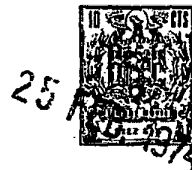
3ª Etapa.

El residuo de resina es tratado con 100 g de solución al 15% de NaOH (0,375 moles) durante $\frac{1}{2}$ hora a 65-70°C.

25

Después del tratamiento con lejía se añaden 300 g de una mezcla de (10 partes en peso de n-butanol + 90 partes en peso de xileno). La fase acuosa es separada y la fase orgánica es neutralizada con 150 ml de solución acuosa al 5% de KH_2PO_4 y la fase

423191



5 acuosa es separada. La fase orgánica es separada por destilación hasta 140°C a la presión normal, es separada por filtración de la sal restante y los disolventes restantes son separados a continuación por destilación en vacío. La resina epoxídica es liberada luego de las porciones fácilmente volátiles durante $\frac{1}{2}$ hora a 160-170°C/30 Torr.

Rendimiento de resina epoxídica : 330 g
Indice de epóxido: 0,559 equivalentes/ 100 g de resina
10 Viscosidad a 25°C: 7060 cP
Cloro hidrolizable: 0,03 %
Indice de color de acuerdo con Gardner: 2

Ejemplo 6. (Variante b) (Etapas como en el Ejemplo 4)

15 1ª Etapa.

La 1ª etapa se lleva a cabo como en el Ejemplo 4. Como catalizador se utiliza cloruro de tetrametilamonio (0,01 moles/l mol de bisfenol A).

2ª Etapa.

20 El residuo de diclorhidrina del bisfenol A : 1,3-dicloropropanol + epiclorhidrina es mezclado con 30 g de H₂O y tratado con una lejía de la composición seguidamente indicada a 65°C durante 40 minutos (adición gota a gota durante 20 minutos y agitación ulterior durante 20 minutos).

25 327 g de solución acuosa al 22% de NaOH (72 g de NaOH = 1,8 moles),

423191



corresponde a 90% de la lejía necesaria según las condiciones estequiométricas.

5 La fase acuosa (fase inferior) es separada, y la epíclorhidrina es separada por destilación (primero a la presión normal y a continuación a 10 Torr hasta 140°C).

Pérdida de epíclorhidrina : 14 g por 1 mol de bisfenol A.

3ª Etapa.

10 El residuo de resina es tratado durante $\frac{1}{2}$ hora a 55-65°C con 100 g de solución acuosa al 20% de NaOH (0,5 moles). Después del tratamiento con lejía se añaden 300 g de n-butanol. La fase acuosa es separada, la fase orgánica es neutralizada con 50 ml de solución acuosa al 5% de KH_2PO_4 y la fase acuosa es separada. La fase orgánica es tratada como en el Ejemplo 4.

15	Rendimiento de resina epoxídica	:	330 g
	Índice de epóxido	:	0,532 equivalentes/100 g de resina
	Viscosidad a 25°C	:	8.200 cP
	Cloro hidrolizable	:	0,27 %
20	Índice de color de acuerdo con Gardner	:	2

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza, el 15 de Febrero de 1.973, bajo el N° 2319/73, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

423191

25



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presen
tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención
en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivin-
dicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de poliglicidi-
léteres de bajo peso molecular de fenoles polivalentes por me-
dio de esterificación catalítica de por lo menos 60% (referido al
número de los grupos OH fenólicos) de un fenol polivalente con
3 a 8 equivalentes por grupo OH fenólico, de epihalogenohidrina y
subsiguiente tratamiento con álcali de la mezcla así obtenida, ca-
15 racterizado porque este tratamiento con álcali, se lleva a cabo
con una solución acuosa de álcali que contiene 0,5 a 0,98 equiva-
lentes de compuesto de álcali por cada grupo hidroxilo fenólico
y cuya concentración no es mayor que la concentración de satura-
ción de la sal formada (durante el tratamiento con álcali) a la
correspondiente temperatura de la mezcla de reacción, en donde a)
se somete a tratamiento la mezcla de esterificación con la antedi-
20 cha solución acuosa de álcali a temperaturas de por lo menos 50°C,
luego se separa la fase acuosa y se separa la epihalogenohidrina
de la fase orgánica por destilación y se trata ulteriormente el
residuo con una solución acuosa de álcali; o b) de la mezcla de
esterificación se separa la totalidad de la epihalogenohidrina
o una parte de ella por destilación, y se trata el residuo con la an-
25 tedicha solución acuosa de álcali a temperaturas de por lo menos 50°C,



423191



se separa la fase acuosa, de la fase orgánica se separa por destilación la epihalogenohidrina restante y la formada durante el previo tratamiento con álcali y se trata ulteriormente el residuo del modo que se indica en a).

5

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque después de la eterificación catalítica se añade agua a la mezcla de eterificación y la mezcla se trata a continuación con solución acuosa al 48-50% de NaOH, de manera que la concentración final de la fase acuosa es de 16 a 25% en peso.

10

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque después de la eterificación catalítica se divide la solución acuosa de álcali en varias porciones y se trata la mezcla de reacción cada vez con una de las porciones y se separa la fase acuosa, antes de añadirse la siguiente porción de lejía.

15

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el tratamiento ulterior con álcali de la resina se lleva a cabo primero sin disolvente y, tras el tratamiento con la solución acuosa de álcali para separar las fases la mezcla de reacción es mezclada con un disolvente o con una mezcla de disolventes, que disuelva a la resina y que no sea miscible con agua.

20

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª caracterizado porque en calidad de fenol polivalente se utiliza

25

423191



11 FEB 1976

bisfenol A.

6a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque en calidad de fenol polivalente se utilizan novolacas.

5

7a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque en calidad de catalizador para la eterificación catalítica se utilizan compuestos de amonio cuaternarios.

10

8a.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque en calidad de catalizador se utiliza cloruro de benciltrimetilamonio.

15

9a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque en la eterificación catalítica se someten a eterificación por lo menos 85% de los grupos hidroxilo fenólicos.

10a.- Procedimiento para la preparación de poliglicidiléteres de bajo peso molecular.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

20

25

9.2.76



423191



Esta Memoria consta de veintinueve hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 FEB. 1976

5

P.A.

Álberto de Elizaburu

Por Poder.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "A. de Elizaburu", written over a horizontal line.

10

15

20

25

9.2.76

JMM/.

