



ESPAÑA

18	ES	449615	10	AI
29	FECHA DE PRESENTACION			

(Case 11/75)

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	25176-A/75		8 Julio 1975		Italia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE DIEPOXIDO DE UNA RESINA EPOXIDICA LIQUIDA"

71	SOLICITANTE (S)
	SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Via Grazioli 33, MILAN (Italia)

72	INVENTOR (ES)
	Silvio VARGIU - Giancarlo CRESPOLINI - Giulio GRAZZINI

73	TITULAR (ES)
	SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME IBERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial



adhesivos y ligantes (pavimentos de cemento y bituminosos).

Estas resinas se utilizan también en el campo de la electrónica (colada, circuitos impresos, sellantes y encapsulación de componentes electrónicos) así como en una serie de otros campos.

5.

La producción de resinas epoxídicas a partir de bisfenol-A y epiclorhidrina se conoce en el arte y puede llevarse a cabo por medio de un procedimiento continuo o discontinuo, en presencia de hidróxido de metal alcalino en una cantidad de 2 moles o alrededor de 2 moles, por cada mol de bisfenol-A.

10.

El procedimiento discontinuo se lleva a cabo, por lo general, alimentando una solución acuosa concentrada de hidróxido de metal alcalino a una solución de bisfenol-A en epiclorhidrina.

15.

La reacción se lleva a cabo a la presión atmosférica, o a una presión ligeramente inferior a la atmosférica, controlando la temperatura de modo que se separe por destilación de forma continua el agua introducida junto con el hidróxido de metal alcalino, en forma de un azeotropo con epiclorhidrina.

20.

Una vez completada la adición de la solución de hidróxido de metal alcalino se separa toda el agua residual, se recupera la epiclorhidrina sin reaccionar mediante destilación a presión subatmosférica y se separa el

25.

cloruro de metal alcalino, subproducto de la reacción, disolviéndolo con agua.

Las resinas epoxídicas se preparan también en el arte conocido mediante una técnica continua, haciendo reaccionar bisfenol-A y epiclorhidrina en una serie de reactores dispuestos en serie. Mas concretamente el bisfenol-A y la epiclorhidrina se alimentan de forma continua en el primero de dichos reactores, mientras que el hidróxido de metal alcalino acuoso se alimenta en cada uno de dichos reactores hasta una cantidad máxima igual o aproximadamente igual a 2 moles por cada mol de bisfenol-A.

Los productos de la reacción se descargan continuamente del último reactor para separar la resina epoxídica líquida del agua y del cloruro de metal alcalino obtenido como un sub-producto de la reacción.

Una peculiaridad de estos procedimientos conocidos consiste en que la reacción se lleva a cabo en presencia de sustancias orgánicas que contienen oxígeno normalmente del tipo alcohólico o cetónico.

Según se sabe, en la síntesis de las resinas epoxídicas a partir de bisfenol-A y epiclorhidrina resulta difícil obtener productos con bajo peso molecular, correspondientes a la fórmula (I) con n igual a cero o por lo menos próximo a cero.

En particular, las resinas epoxídicas comercia-

les obtenidas haciendo reaccionar bisfenol-A y epiclorhidrina se encuentran normalmente en estado líquido bajo condiciones del ambiente y tienen un valor medio de  $n$  comprendido entre alrededor de 0,15 y alrededor de 0,30.

5. Estas resinas tienen además un valor de equivalente epoxídico (gramos de resina que contiene un grupo epoxídico) comprendido entre 190 y 210 y una viscosidad a 25°C comprendido entre alrededor de 10.000 y alrededor de 40.000 cps.
10. Una distribución típica del peso molecular de dichas resinas epoxídicas es la siguiente:  
80-86% con un peso molecular de 340 ( $n = 0$ )  
14-11% con un peso molecular de 624 ( $n = 1$ )  
6-3% con un peso molecular de 908 ( $n = 2$ ).
15. Se han llevado a cabo intentos en el arte para reducir el valor de  $n$  por medio de varios sistemas, como, por ejemplo, manteniendo elevados valores de la relación molar entre epiclorhidrina y bisfenol-A, o también, con los procedimientos continuos, dividiendo el hidróxido de metal alcalino entre las distintas etapas de la reacción y adicionando alcoholes o cetonas al medio reaccional.
20. Estos métodos no han resultado completamente satisfactorios con respecto al peso molecular y a la viscosidad de las resinas epoxídicas.
25. En la práctica no ha sido posible hacer descen-

der el equivalente epoxídico por debajo de alrededor 180 ( $n = 0,07$  en la figura (I)) y la viscosidad por debajo de 7.000 cps (25°C).

5. Estas resinas epoxídicas contienen además varias impurezas, especialmente monómeros sin reaccionar, monoepóxidos, poliepiclorhidrinas, además de las que se derivan de la utilización en la síntesis, de sustancias orgánicas distintas de los propios reactivos.

10. Se sintió por tanto la necesidad de obtener resinas epoxídicas dotadas de elevada pureza y con una distribución del peso molecular tan estrecha como fuese posible, además de una baja viscosidad.

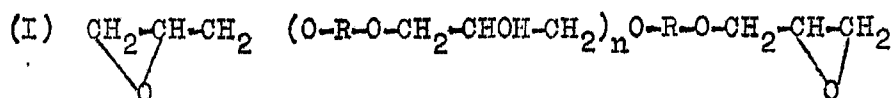
15. La estrecha distribución del peso molecular y la baja viscosidad son deseables puesto que las composiciones que contienen resinas epoxídicas con estas características son las más apropiadas para la mayor parte de aplicaciones, especialmente aquellas en donde se utilizan rellenos inertes.

20. Por otra parte las resinas epoxídicas libres, o sustancialmente exentas de impurezas previamente aludidas, permiten la obtención de productos manufacturados con características apropiadas aún en las aplicaciones más críticas, como, por ejemplo, en el campo electrónico.

25. Ahora se ha descubierto que es posible tratar las resinas epoxídicas dotadas de viscosidad media o ele-

vada para separar un diepóxido que tenga una pureza extremadamente elevada, baja viscosidad y correspondientes a la fórmula estructural (I), en donde n es cero o tiene un valor medio próximo a cero, hasta un máximo de 0,03.

5. Así pues, el invento consiste en proporcionar un procedimiento para la recuperación de un diepóxido dotado de una viscosidad comprendida entre 3.000 y 4.600 cps a 25°C, definido por la fórmula:



10. en donde R es el radical bisfenílico de bisfenol-A (HO-R-OH) y n tiene un valor medio que no excede de 0,03, a partir de una resina epoxídica líquida con una viscosidad comprendida entre 7.000 y 40.000 cps a 25°C, definida por la fórmula (I), en donde n tiene un valor medio comprendido entre 0,07 y 0,30, que se caracteriza por separar, en una primera etapa de evaporación las substancias de bajo punto de ebullición de dicha resina epoxídica a una presión de 0,1 a 1 mm de Hg y a una temperatura comprendida entre 165° y 200°C, y separar por destilación dicho epóxido de la resina epoxídica así tratada, en una segunda etapa de evaporación, a una presión comprendida entre 1 y 0,005 mm de Hg y a una temperatura que no exceda de 240°C, no excediendo el tiempo de residencia total de dicha resina epoxídica en dicha primera y segunda etapa de evaporación de unos 100 segundos.
- 15.
- 20.
- 25.

El presente invento se describirá ahora mas ampliamente, solo a título de ejemplo, haciendo referencia al dibujo que se acompaña al cual ilustra un aparato para llevar a cabo una modalidad del invento.

5. Las resinas epoxídicas tratadas normalmente de conformidad con el procedimiento del presente invento son resinas epoxídicas comerciales, que corresponden a la fórmula general (I) variando  $n$  entre alrededor de 0,15 y alrededor de 0,30 y presentando un equivalente epoxídico comprendido entre 190 y 210 y una viscosidad a 25°C comprendida entre 10.000 y alrededor de 40.000 cps.

10. Según el procedimiento del invento las resinas epoxídicas se liberan en la primera etapa de evaporación de los gases disueltos (mas particularmente oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno) y de los productos de bajo punto de ebullición (como la epiclorhidrina y las sustancias orgánicas utilizadas en la etapa de síntesis y la etapa de separación de las resinas epoxídicas).

15. La primera etapa de evaporación se lleva a cabo, convenientemente, en un aparato que permite un bajo tiempo de residencia bajo las condiciones de evaporación que han de mantenerse, especialmente en evaporadores de película delgada en cascada del tipo estático o dinámico.

20. En particular, operando bajo las condiciones previamente descritas, se vaporiza por lo general una canti-
- 25.



30 y 60 segundos en la primera etapa y entre 20 y 40 segundos en la segunda etapa.

5. Asi pues, el procedimiento del presente invento comprende un primer tratamiento de evaporación con el fin de separar de la resina epoxídica los productos gaseosos y los productos de bajo punto de ebullición que se encuentran siempre presentes en las resinas epoxídicas, si bien en bajas cantidades, como sub-productos de la síntesis o como el residuo de los disolventes o diluyentes utilizados en dicha síntesis o en las etapas de separación y lavado de la resina.

10. En la primera etapa de evaporación es esencial, para los fines del presente invento, asegurar en la etapa de evaporación subsiguiente las condiciones de presión de vapor apropiadas para la evaporación del diepóxido.

15. Además esta última evaporación debe llevarse a cabo en un aparato que permite elevados coeficientes de intercambio térmico, un tiempo de residencia muy breve y temperaturas de evaporación relativamente bajas bajo la presión operativa, con el fin de permitir una destilación molecular del producto.

20. En cualquier caso, operando bajo las condiciones descritas, se evita en primer lugar el fenómeno de polimerización que conduciría a un aumento de la viscosidad de los productos del fondo y, por consiguiente, una

25.

pérdida de producto útil. Se evitan también las reacciones secundarias de apertura del puente epoxídico, que conducirían a una disminución de la pureza del diepóxido y, por consiguiente, a una disminución del valor tecnológico de dicho diepóxido.

5.

Por último, operando según el procedimiento del presente invento se evitan las reacciones de escisión térmica que dan lugar a productos de estructuras tales que afectarían adversamente las propiedades de las composiciones epoxídicas reticuladas correspondientes.

10.

Más concretamente el diepóxido obtenido de conformidad con el procedimiento del invento tiene típicamente un peso molecular igual o muy próximo a 340, un equivalente epóxido de 170 o muy próximo a este valor y una viscosidad 25°C de 3000-46000 cps, en adición a una pureza muy elevada.

15.

En la práctica el valor  $n$  medio del diepóxido está comprendido entre 0 y 0,03 y normalmente entre 0 y 0,01 y en este último caso la viscosidad es del orden de 3000-3800 cps a 25°C.

20.

En los ejemplos experimentales que siguen se utilizó el aparato cuyo esquema se representa en el dibujo.

Más concretamente, con referencia a dicho dibujo la resina epoxídica se alimenta al evaporador 10 a través del conducto 14, después de precalentarse en el intercamb-

25.

biador 16.

El evaporador 10 es un evaporador comercial de película delgada cayente de tipo dinámico.

5. El destilado se separa a través del conducto 18, se enfría en el intercambiador superficial 20 y por último se recupera a través del conducto 22. El intercambiador 20 se conecta, a través del conducto de vacío 24, al ejetor 28 conectado a su vez al intercambiador 29.

10. La resina epoxídica liberada de los productos de bajo punto de ebullición se descarga a través del conducto 30 y se alimenta al evaporador 12 del tipo de película giratorio guiado, comercializado bajo el nombre NOTAFILIM IH 130 por Carl-Ganzler Society (Düren). El evaporador 12 es del tipo de condensación interna y el diepóxido condensado se descarga a través del conducto 46. Los productos de elevado punto de ebullición obtenidos como el residuo de evaporación se recuperan a través del conducto 42 después de enfriarse en el intercambiador 44. El evaporador 12 se conecta en serie por medio del conducto 32 al intercambiador 34, bomba 36, ejetor 38 e intercambiador 40.

15.

20.

#### EJEMPLO 1

Se utiliza una resina epoxídica líquida, obtenida por condensación de bisfenol-A con epiclorhidrina, con las características siguientes: equivalente epoxídico 192; viscosidad a 25°C 15.200 cps.

25.

Con referencia al dibujo que se acompaña, el evaporador 10 se mantiene a una presión de 0,25 mm de Hg y la temperatura del medio calefactor (Dowtherm) se mantiene un valor tal que se asegure una temperatura en el fondo de

5.

Bajo estas condiciones se evapora 1,5% en peso del producto alimentado.

A través del conducto 30 se recupera del fondo del evaporador 10 una resina epoxídica con una viscosidad a 25°C de 15.350 cps y un equivalente epoxídico de 190 ( $n = 0,15$ ). Esta resina se alimenta al evaporador 12 en donde se mantiene la presión a 0,07-0,009 mm de Hg y el líquido de intercambio en la camisa se mantiene a una temperatura tal que se asegure una temperatura del fondo de

10.

15.

Bajo estas condiciones el diepóxido condensado en el condensador interno (mantenido a alrededor de 50°C) y recogido en el matraz de destilación, se recupera a través del conducto 46 en una cantidad igual al 82% en peso con respecto al producto alimentado al evaporador 12.

20.

Este diepóxido muestra un valor equivalente epoxídico de 175 ( $n = 0,03$ ) y una viscosidad a 25°C de 4,600 cps.

El residuo, que tiene una viscosidad de  $7,10^5$  cps a 25°C y un equivalente epoxídico de 265, se descarga

25.

por el fondo del evaporador a través del conducto 42.

EJEMPLO 2.

5. El procedimiento es el mismo que el del primer ejemplo con respecto a la resina epoxídica utilizada y la forma de llevar a cabo la primera etapa de evaporación. La resina descarga a través del conducto 30 se alimenta al evaporador 12 operado a 0,01 mm de Hg y a una temperatura del fondo de alrededor de 195°C. Bajo estas condiciones se descarga a través del conducto 42 un residuo igual  
10. al 64,5% en peso con respecto al producto alimentado, con un equivalente epoxídico de 200 y una viscosidad a 25°C de 20.500 cps.

15. El diepóxido recuperado a través del conducto 46 tiene un equivalente epoxídico de 170 ( $n = 0$ ) y una viscosidad a 25°C de 3.800 cps.

EJEMPLO 3.

20. Se utiliza una resina epoxídica líquida, obtenida a partir de bisfenol-A y epíclorhidrina, con un valor de equivalente epoxídico de 185 y una viscosidad a 25°C de 9.000 cps.

El evaporador 10 se opera a una presión de 0,5 mm de Hg y con una temperatura del medio calefactor de modo que asegure en el fondo una temperatura de 170°C.

25. Bajo estas condiciones se evapora una cantidad del 0,5% en peso con respecto al producto alimentado.

En una segunda prueba se mantiene el vaporador 10 a una presión de 0,5 mm de Hg y a una temperatura del fondo de 190°C. En este caso la cantidad de destilado es igual al 0,3% en peso con respecto al producto alimentado.

5. En una tercera prueba se mantiene el evaporador 10 a una presión de 0,3 mm de Hg y a una temperatura del fondo de 200°C. La cantidad del destilado es igual a 1,3% en peso con respecto al producto alimentado.

EJEMPLO 4.

10. El residuo de vaporación obtenido en el ejemplo 3, tercera prueba, es una resina epoxídica con un equivalente epoxídico de 184 ( $n = 0,1$ ) y una viscosidad a 25°C de 9.200 cps.

15. Esta resina epoxídica se alimenta al evaporador 12 mantenido a una presión de 0,09 mm de Hg y a una temperatura del fondo de 200°C.

20. Bajo estas condiciones se evapora una cantidad de diepóxido de 5,7% en peso con respecto al producto alimentado y este diepóxido tiene un valor de equivalente epoxídico de 170 ( $n = 0$ ) y una viscosidad de 3.000 cps a 25°C. El residuo de evaporación tiene un equivalente epoxídico de 190 y una viscosidad a 25°C de 12.000 cps.

En una segunda prueba se opera el evaporador 12 a 0,02 mm de Hg y a una temperatura del fondo de 220°C.

25. Bajo estas condiciones se evapora una cantidad

de diepóxido igual al 63% en peso con respecto al producto alimentado y este diepóxido tiene un valor de equivalente epoxídico de 171 ( $n = 0,007$ ) y una viscosidad a 25°C de 3.800 cps.

5. El residuo tiene un equivalente epoxídico de 260 y una viscosidad a 25°C de 14.000 cps.

#### EJEMPLO 5.

10. Se utiliza una resina epoxídica líquida obtenida a partir de bisfenol-A y epiclorhidrina, con un equivalente epoxídico de 215 y una viscosidad de 40.600 cps a 25°C.

Esta resina epoxídica se alimenta al evaporador 10 que se opera a 0,2 mm de Hg y a una temperatura del fondo de 195°C.

15. La cantidad de destilado es igual al 1,5% en peso con respecto al producto alimentado.

20. La resina epoxídica residual tiene un equivalente epoxídico de 212 ( $n = 0,3$ ) y una viscosidad a 25°C de 41.000 cps. Esta resina se alimenta al evaporador 12 que se opera a una temperatura del fondo de 230°C y a una presión de 0,03 mm de Hg.

25. El diepóxido evaporado, igual al 65% en peso con respecto al producto alimentado, se condensa a 50-55°C. Este diepóxido tiene una viscosidad a 25°C de 3.350 cps y un equivalente epoxídico de 172 ( $n = 0,01$ ).

El residuo de evaporación tiene una viscosidad a 25°C de  $8,10^5$  cps y un equivalente epoxídico de alrededor de 315.

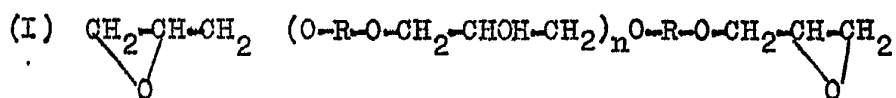
5. En todos los ejemplos el tiempo de residencia en el evaporador 10 fue del orden de 30 segundos y el del evaporador 12 fue también del orden de 30 segundos.

= . =

REIVINDICACIONES

10. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 25176-A/75 del 8 de Julio de 1975.

15. 1. Un procedimiento para la recuperación de diepóxido de una resina epoxídica líquida y, particularmente recuperar diepóxido con una viscosidad comprendida entre 3.000 y 4.600 cps a 25°C, definido por medio de la fórmula:



en donde

20. R es el radical bisfenílico de bisfenol-A  
(HO-R-OH) y

25. n tiene un valor medio que no excede de 0,03, a partir de una resina epoxídica líquida con una viscosidad comprendida entre 7.000 y 40.000 cps a 25°C, definida por medio de la fórmula (I), en donde n tiene un valor me-

5. dico comprendido entre 0,07 y 0,30, caracterizado por sepa-  
rarse en una primera etapa de evaporación las substancias  
de bajo punto de ebullición de dicha resina epoxídica a  
una presión comprendida entre 0,1 y 1 mm de Hg y a una  
10. temperatura comprendida entre 165° y 200°C, y separar por  
destilación dicho epóxido de la resina epoxídica así tra-  
tada, en una segunda etapa de evaporación, a una presión  
comprendida entre 0,1 y 0,005 mm de Hg y a una tempera-  
tura no superior a 240°C, no excediendo el tiempo de re-  
15. sidencia total de dicha resina epoxídica en dicha primera  
y segunda etapa de evaporación de unos 100 segundos.

2. Un procedimiento, de conformidad con la rei-  
vindicación 1, caracterizado porque dicha primera etapa  
de evaporación se lleva a cabo en un evaporador de pelí-  
15. cula delgada cayente del tipo estático o dinámico.

3. Un procedimiento, de conformidad con la rei-  
vindicación 1 o 2, caracterizado porque el tiempo de re-  
sidencia de dicha resina epoxídica en la primera etapa de  
20. evaporación está comprendido entre 30 y 60 segundos.

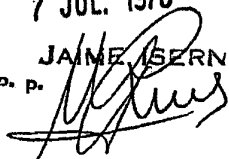
4. Un procedimiento, de conformidad con cual-  
quiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado  
porque en la primera etapa de la evaporación se separa  
una cantidad de substancias de bajo punto de ebullición  
25. comprendida entre 0,5 y 1,5 % en peso con respecto a di-  
cha resina epoxídica.

5. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha segunda etapa de evaporación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 180°C y 240°C.
5. 6. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha etapa de evaporación se lleva a cabo en un evaporador de película giratorio guiado con condensación interna.
10. 7. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tiempo de residencia de dicha resina epoxídica tratada en la segunda etapa de evaporación está comprendida entre 20 y 40 segundos.
15. 8. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se separa por destilación en la segunda etapa de evaporación una cantidad de diepóxido comprendida entre el 60 y el 85% en peso con respecto a dicha resina epoxídica tratada.
20. 9. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho epóxido separado por destilación en la segunda etapa de evaporación tiene un valor medio de  $n$  comprendido entre 0, y 0,01 y una viscosidad a 25°C compren-
- 25.

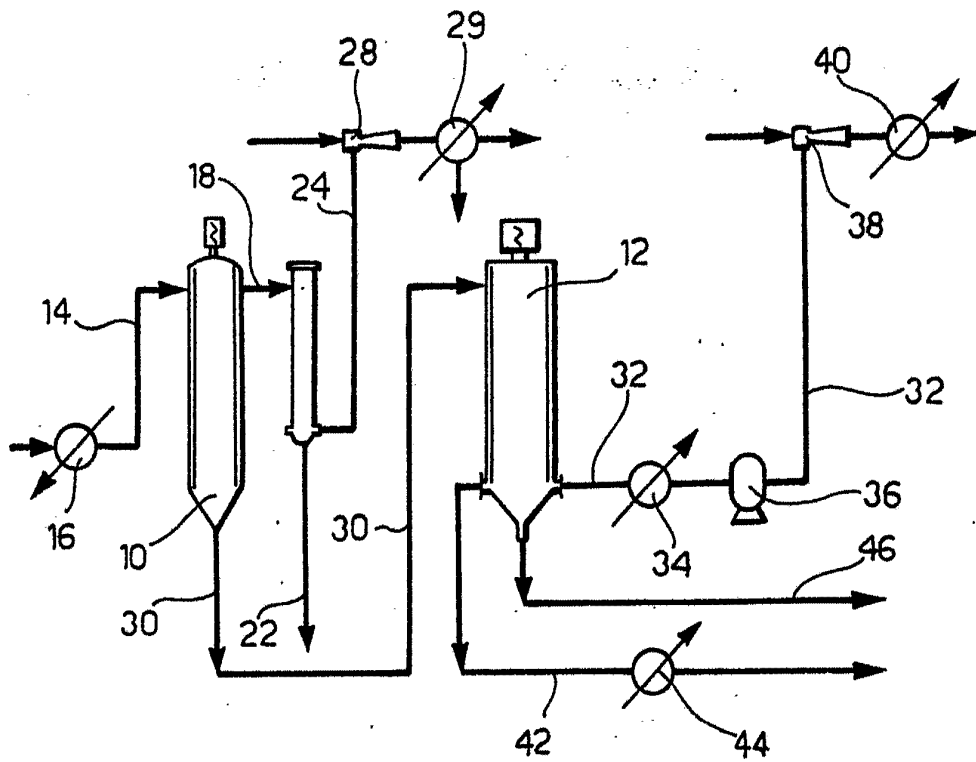
dida entre 3.000 y 3.800 cps.

10. Un procedimiento para la recuperación de dióxido de una resina epoxídica líquida.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 20 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 JUL. 1976  
p.a. JAIME BERN  
p. p.   
Firmado: JOSE L. MORA

Cas. 11/75



Madrid, a 7 JUL. 1976

p. a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA