



ESPAÑA

| | | | | | |
|----|----|----|-----------------------|----|----|
| 19 | ES | 11 | NUMERO | 10 | AI |
| | | 21 | 482974 | | |
| | | 22 | FECHA DE PRESENTACION | | |

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con las disposiciones que figuran en la presente de inscripción y en el contenido de la memoria original.

| | | | | | |
|----|--------------|----|-------|----|------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA | 33 | PAIS |
| | 31) NUMERO | | | | |
| | -- | | -- | | -- |

| | | | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | C08G 59/06 | | -- -- -- |

| | |
|--|------------------------|
| 64 | TITULO DE LA INVENCION |
| "Procedimiento para la preparación de resinas epoxi sólidas y semisólidas" | |

| | |
|--|------------------|
| 71 | SOLICITANTE (ES) |
| SOCIEDAD ANONIMA INDUSTRIAL DE CAUCHOS Y RESINAS | |

| | |
|--|--|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | |
| calle Sta. Ana, núm. 105, SARDANYOLA (Barcelona) | |

| | |
|---|---------------|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| D. Antonio Fité Rovira y D. Miguel Gimeno Luzuriaga | |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

| | |
|-----------------|---------------|
| 74 | REPRESENTANTE |
| M. Curell Suñol | |

R-A-1126

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

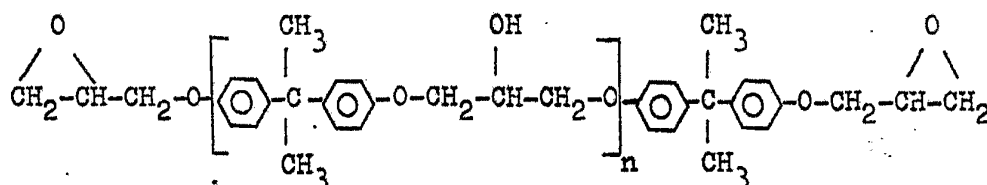
por VEINTE años

solicitada en España a favor de SOCIEDAD ANONIMA INDUSTRIAL DE CAUCHOS Y RESINAS, de nacionalidad española, domiciliada en calle Sta. Ana, núm. 105, SARDANYOLA (Barcelona), por

5. "Procedimiento para la preparación de resinas epoxi sólidas y semisólidas" - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se contrae, conforme se indica en su enunciado, a un procedimiento para la preparación de resinas epoxi sólidas y semisólidas, concretamente a las que responden a la fórmula general: - - - - -



con n comprendido entre 1,2 (resinas semisólidas) y 6,5 (resinas sólidas). - - - - -

15. La obtención de resinas epoxi, distintas del diglicidi

dil éter del bisfenol A, con un peso molecular medio de 700 - 6.000, se ha realizado hasta la fecha según dos procedimientos que pueden describirse someramente como reacción de: - -

- a.- resinas epoxi de bajo peso molecular, fundamentalmente diglicidil éter del bisfenol A, con bisfenol A a alta temperatura. - - - - -
 - b.- directamente bisfenol A y epiclorhidrina en presencia de sosa a temperaturas moderadas. - - -
- 5.

El procedimiento descrito en el apartado a), por utilizar temperaturas de reacción muy elevadas (170-200°C), da lugar a resinas con distribuciones de pesos moleculares muy irregulares, con abundantes nudos tridimensionales semigelificados y, también, con excesivos hidroxilos fenólicos libres. Todo ello provoca problemas a la hora de aplicarlas. - - - -

10.

El procedimiento descrito en el apartado b), utiliza temperaturas de reacción más moderadas y permite por ello obtener reacciones más uniformes. Como consecuencia de ello se consigue una mayor homogeneidad en la distribución de los pesos moleculares y un menor contenido de geles e hidroxilos fenólicos libres. - - - - -

15.

20.

Con el objeto de eludir dichos inconvenientes, sería de desear un procedimiento en el que, haciendo reaccionar bisfenol A y epiclorhidrina, se excluya la formación de geles, según se ha descrito, y, adicionalmente, se impida la oxidación del bisfenol, con lo cual se obtendría un tipo de resinas de

25.

alta calidad que responden a la fórmula general antes expuesta.

- Estas resinas epoxídicas, con un equivalente epóxi-
do función del proceso, pueden reaccionar por sus grupos epoxi
terminales formando estructuras reticulares con excelentes
5. propiedades mecánicas y eléctricas, buena resistencia química
al calor y gran estabilidad dimensional. Estas propiedades se
derivan de la naturaleza aromática del bisfenol A y de la ex-
celente resistencia química del enlace éter, así como de una
mejor distribución de los pesos moleculares, obtenida merced
10. a las condiciones suaves de la marcha del proceso. - - - - -

Así pues, la invención tiene por objeto un procedi-
miento según el cual se hace reaccionar bisfenol A con epiclor
hidrina, en presencia de álcali y con ligero exceso del segund
do, pero con exclusión del oxígeno en el medio de reacción. -

15. Son características de la invención el que la exclu-
sión del oxígeno en el medio de reacción se lleve a cabo por
el empleo de una atmósfera inerte, tal como nitrógenc, o bien
por el enrarecimiento de la atmósfera trabajando a presión re-
ducida, controlándose la reacción exotérmica por el uso de re-
20. flujo. - - - - -

- De acuerdo con la invención, el procedimiento se ba-
sa en la reacción exotérmica entre bisfenol A y epiclorhidri-
na en un medio heterogéneo u homogéneo en presencia de álcali,
que se adiciona en solución acuosa, obteniendo los distintos
25. tipos de resina en función de la relación molar epiclorhidrina/
bisfenol A utilizada, manteniendo siempre un ligero exceso de

epiclorhidrina, de forma que las cadenas presenten grupos epoxi terminales. - - - - -

Durante buena parte de la reacción hay una alta concentración de bisfenol libre y de ión bisfenolato. - - - - -

- 5. La gran tendencia a la oxidación de los fenoles en presencia de álcali, hace que las resinas obtenidas estén altamente contaminadas por productos de oxidación del bisfenol A, hecho que se manifiesta principalmente en la acusada coloración de las mismas, haciéndola difícilmente utilizable para ciertas aplicaciones. - - - - -

La subsanación de dicho inconveniente constituye, como se ha indicado, el objeto de esta invención. - - - - -

- 15. La utilización de nitrógeno como agente protector, mostró ser eficaz. Sin embargo, se ha mostrado como altamente eficaz y económicamente más rentable, la utilización de presiones inferiores a la atmosférica en el medio de reacción. - - -

- 20. Por elección de la presión en el sistema, se logra una temperatura de ebullición constante, eliminándose con ello el calor de reacción por el condensador de vapores y simplificando enormemente el control del proceso. - - - - -

El álcali puede adicionarse en disolución acuosa (10 - 50%) o en forma sólida durante 3 a 4 horas, controlando la velocidad de carga del mismo, o bien cargarse parcial o totalmente en el momento de iniciarse la reacción. - - - - -

En este método, se usa preferentemente una adición gradual que permite distribuir el calor y con ello mantener la temperatura a lo largo del período de reacción. - - - - -

5. Una vez iniciada la adición del álcali, comienza el procedimiento exotérmico, que es controlado por la ebullición del sistema y la viscosidad comienza a aumentar. - - - - -

Para poder mantener temperaturas bajas de trabajo, se pueden adicionar disolventes orgánicos o mezclas de los mismos con agua. - - - - -

10. De este modo se reduce lo suficientemente la viscosidad para poder utilizar temperaturas bajas, por una adecuada elección de disolventes, de modo que con los mínimos excesos de álcali, puedan cerrarse las clorhidrinas y se obtengan resinas de cloro hidrolizable bajo. - - - - -

15. Una vez finalizado este período de reacción, se procede a la recuperación de la resina por los medios habitualmente utilizados, mediante agua para eliminar los cloruros formados y los posibles excesos de álcali, hasta que las aguas separadas en esta etapa del proceso sean neutras y exentas de cloruros. - - - - -

20. La eliminación de todos los restos de álcali es fundamental para prevenir la posible polimerización del producto en etapas posteriores, así como para mantener propiedades en la aplicación del mismo. Los restos de cloruros inorgánicos también dificultarían la aplicación. - - - - -

25.

5. El lavado de las resinas puede realizarse a temperaturas ligeramente elevadas, utilizando presión, o bien con ayuda de disolventes orgánicos, que deben posteriormente recuperarse utilizando para ello temperaturas hasta 150°C y presiones reducidas, hasta obtener en la resina contenidos en restos volátiles inferiores al 0,2%. - - - - -

10. La utilización de disolventes de la resina en la fase de lavado proporciona la ventaja de poder realizar éste a temperaturas inferiores, limitadas por la compatibilidad de la resina y por el punto de ebullición del disolvente. - - - - -

15. Según sea el tipo de resina a obtener pueden emplearse distintos disolventes, que se recuperan por destilación al mismo tiempo que facilitan la eliminación de las fracciones de agua que permanecían de otro modo en forma de emulsión en la resina y que por destilación sin otro disolvente requieren temperaturas altas para su total eliminación. - - - - -

20. Se obtiene de este modo rendimientos superiores al 98% con cloros hidrolizables menores a 0,1% y equivalentes epoxi y puntos de reblandecimiento Durrant que abarcan todo el margen de especificaciones de este tipo de resinas. - - - - -

25. Para facilitar la comprensión de las ideas precedentes se describen seguidamente unos ejemplos de realización de la invención, los cuales, dado su carácter meramente ilustrativo, deberán ser considerados como desprovistos de todo alcance limitativo respecto a la protección legal que se recaba. -

EJEMPLO 1

Resina semisólida

- En un reactor equipado con agitador y condensador de vapores, se cargan 228 pp. de bisfenol A y 137 pp. de epiclorhidrina. Se agita y calienta hasta total disolución del bisfenol A y a continuación se adicionan durante un período de 4 horas, 296 pp. de disolución acuosa de hidróxido sódico al 20% en peso. Durante este período se mantiene una temperatura de 60°C en la masa a una presión de 250 mm. Hg. - - - - -
- 5.
- Finalizada la carga de sosa, se añaden 250 pp. de acetato de etilo y el agua necesaria para disolver la sal formada. - - - - -
- 10.
- Se decanta la fase acuosa y se repiten lavados con más agua, hasta obtener en las decantaciones aguas a pH neutro y sin cloruros. - - - - -
- 15.
- Se recupera el disolvente y se destila hasta 150°C y 5mm. Hg., obteniendo un rendimiento del 98,8% en producto que responde a las siguientes características: equivalente epoxi 375, cloro hidrolizable 0,08%, punto de reblandecimiento Durran 51°C y volátiles 3 h. a 105°C - 0,12%. - - - - -
- 20.

EJEMPLO 2

Resina sólida

En la misma instalación del ejemplo anterior, se car

gan 228 pp. de bisfenol A, 123 pp. de epíclorhidrina y 500 pp. de una mezcla 1:1 de alilcetona y agua. - - - - -

5. Se adicionan 265 pp. de sosa 20% en 2 horas, manteniendo 55°C de temperatura por reflujo a 400 mm. Hg. y a continuación se cargan 150 pp. del mismo disolvente orgánico, procediendo a la recuperación del producto como en el caso anterior. - - - - -

10. El rendimiento es del 99,0%, con las siguientes características: equivalente epoxi 453, cloro hidrolizable 0,06%, punto de reblandecimiento Durran 68°C y volátiles 0,10% - - -

EJEMPLO 3

Resina sólida

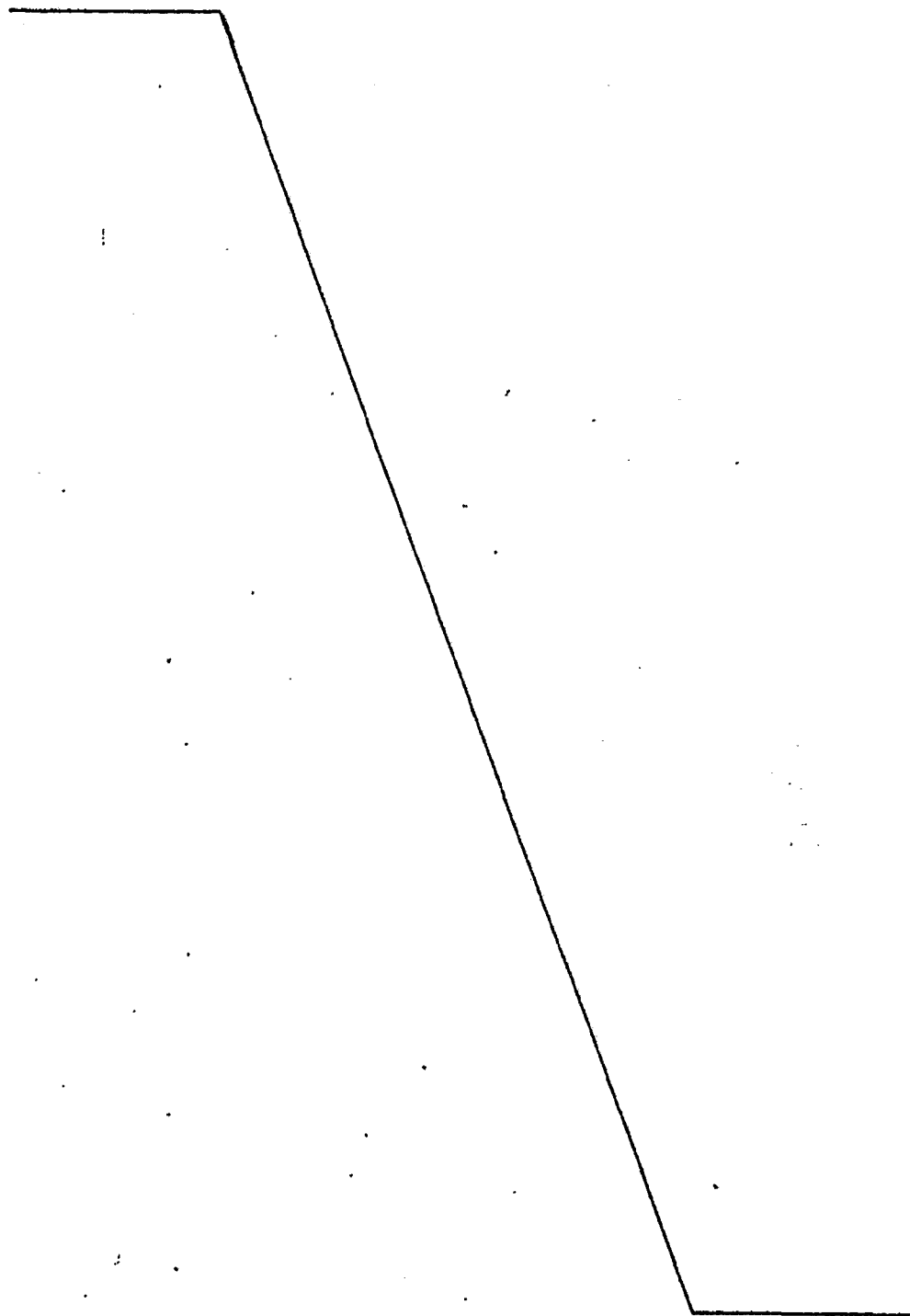
En las mismas condiciones del ejemplo 2, se hacen reaccionar 228 pp. de bisfenol A y 107 pp. de epíclorhidrina.

15. Se obtiene un 99,5% de rendimiento de un producto con equivalente epoxi 965, cloro hidrolizable 0,08%, punto de reblandecimiento Durran 101°C y volátiles 0,09%. - - - - -

20. Descri tas convenientemente las características de la invención, se hace constar que en la misma se podrán introducir cuantas variantes de detalle pueda aconsejar la experiencia, siempre que con ello no se modifique su esencialidad. - -

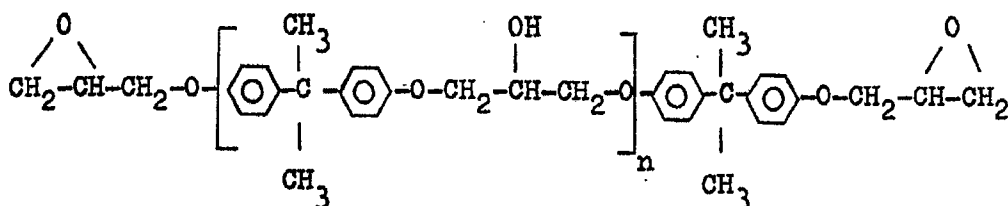
A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía,

las reivindicaciones que siguen. -----



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de resinas epoxi sólidas y semisólidas, que responden a la fórmula general: - - - - -



5. donde n queda comprendido entre 1,2 (resinas semisólidas y 6,5 resinas sólidas), caracterizado porque se hace reaccionar bisfenol A con epíclorhidrina, en presencia de álcali y con ligero exceso del último, pero con exclusión del oxígeno en el medio de reacción. - - - - -

10. 2.- Procedimiento para la preparación de resinas epoxi sólidas y semisólidas, según la anterior reivindicación, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en una atmósfera inerte, tal como de nitrógeno. - - - - -

15. 3.- Procedimiento para la preparación de resinas epoxi sólidas y semisólidas, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a presión reducida.

4.- Procedimiento para la preparación de resinas epoxi sólidas y semisólidas, según las reivindicaciones 1 y 3, ca

racterizado porque el control de la reacción exotérmica se lleva a cabo por el uso de reflujo a presión reducida. - - -

5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS EPOXI SOLIDAS Y SEMISOLIDAS" - - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

ESTADO DE GUATEMALA
SECRETARÍA DE DEFENSA
ESTADO DE GUATEMALA
SECRETARÍA DE DEFENSA
