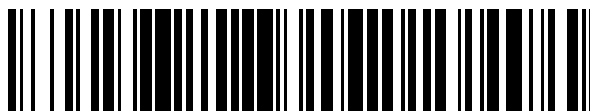


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 129**

51 Int. Cl.:

C08G 59/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2009 E 09725515 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2260067**

54 Título: **Procedimiento para fabricar resinas epoxi líquidas**

30 Prioridad:

25.03.2008 US 39269 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.03.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**YOUNG, THOMAS, C.;
BORIACK, CLINTON, J.;
COLLIER, ELWIN, G.;
DRAKE, ROBERT, M.;
DREWING, JOACHIM;
KRONENBERGER, EDWARD, J.;
MAEDA, SHUJI;
PEREIRA, PAULO, ALFONSO DOS SANTOS;
TIGGES, ANDREAS, D.;
WERNER, ROLAND y
BURKINSHAW, MARK, S.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 129 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar resinas epoxi líquidas.

Antecedentes de la descripción.**Campo de la descripción.**

- 5 Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren en general a un procedimiento para fabricar resinas epoxi líquidas por reacción de un fenol polihídrico con una epihalohidrina usando un catalizador aniónico. El producto de reacción resultante puede deshidrohalogenarse a continuación usando un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalino térreo en dos etapas de reacción. Las reacciones de deshidrohalogenación se realizan para conseguir un alto rendimiento de materia prima a la vez que se evitan los problemas asociados con la formación de polímeros insolubles.

Antecedentes

- 15 En la fabricación de resinas epoxi, puede conseguirse un alto rendimiento de la materia prima separando el agua durante la deshidrohalogenación con hidróxidos alcalinos para mantener un bajo contenido de agua. Sin embargo, las reacciones hechas en estas condiciones son susceptibles a la formación de polímeros insolubles, los cuales pueden provocar problemas en las etapas subsiguientes de procesado.

- 20 En contraste, las reacciones de deshidrohalogenación hechas sin eliminación de agua pueden ser menos susceptibles a la formación de polímeros, pero también dan lugar a un menor rendimiento de la materia prima. Otra dificultad con las reacciones de deshidrohalogenación hechas con eliminación de agua es la dificultad en obtener un producto con baja variabilidad, debido a la sensibilidad de los cloruros hidrolizables del producto a la cantidad de sosa cáustica añadida.

Como resultado de lo anterior, frecuentemente se usan reacciones después del tratamiento para conseguir las concentraciones deseadas de cloruros hidrolizables y con frecuencia tiene que hacerse el reprocesamiento del material.

- 25 El documento GB 1278737 describe un procedimiento en el cual se hacen reaccionar bisfenol-A y epiclorhidrina con un catalizador, y luego se deshidroclora usando 80-99 por ciento de la cantidad estequiométrica de sosa cáustica en un reactor con destilación azeotrópica. A continuación, la epiclorhidrina sin reaccionar se separa por evaporación y la resina epoxi extraída se combina con un disolvente y luego se somete a una segunda reacción de deshidrocloración.

- 30 El documento US 3221032 describe un procedimiento en el cual bisfenol-A y epiclorhidrina se hacen reaccionar con un catalizador a 125°C o por encima, luego se somete la mezcla a una reacción de deshidrohalogenación usando un hidróxido alcalino, hidróxido alcalino térreo u otra base.

El documento US 4582892 describe un procedimiento en el cual bisfenol-A y epiclorhidrina se hacen reaccionar con un catalizador para formar un compuesto intermedio tipo halohidrina, luego se separa la epiclorhidrina y se añade un disolvente, y luego se somete la mezcla resultante a una reacción de deshidrohalogenación.

- 35 El documento CH 575405 describe un procedimiento en el cual bisfenol-A y epiclorhidrina se hacen reaccionar con un catalizador para formar un compuesto intermedio tipo halohidrina, luego se deshidrohalogena con un álcali estando presente o separándose el exceso de epiclorhidrina. La etapa de deshidrohalogenación se hace de tal forma que no se forme ninguna sal sólida.

- 40 El documento US 4373073 describe un procedimiento en el cual bisfenol-A y epiclorhidrina se hacen reaccionar para formar un compuesto intermedio tipo clorohidrina éter, y luego se añade un catalizador de amonio cuaternario o similar para acelerar las reacciones de transferencia de fase durante la etapa de deshidrohalogenación.

- 45 El documento JP 11158248 describe un procedimiento en el cual un fenol polihídrico o monofuncional y epiclorhidrina se hacen reaccionar con 0,2 a 0,9 equivalentes de hidróxido de metal alcalino con destilación azeotrópica para separar el agua, y a continuación con hidróxido de metal alcalino adicional después de que "la presión se haga retornar a la normal" y se añada un disolvente orgánico.

El documento JP 58-24578 describe un procedimiento en el cual un fenol y una epihalohidrina se hacen reaccionar usando un catalizador tipo amina cuaternaria, y luego se deshidrohalogena con un hidróxido alcalino mientras se separa el agua.

- 50 El GB 778887 describe un procedimiento en el cual un fenol polihídrico y una epihalohidrina se eterifican y se deshidrohalogenan parcialmente en un medio alcalino usando 90-98 por ciento de un equivalente de hidróxido de metal alcalino por equivalente de hidroxilo fenólico. A continuación, el exceso de epihalohidrina se separa y se realiza una segunda etapa de deshidrohalogenación, opcionalmente en un disolvente.

Por consiguiente, existe una necesidad de procedimientos para la fabricación de resinas epoxi líquidas (LER) con un alto rendimiento de la materia prima y sin formación de polímeros. Tales procedimientos deben tener alta fiabilidad y bajo coste. Adicionalmente, los procedimientos deben tener baja variabilidad, evitando la necesidad de volver a tratar el producto.

5 **Compendio de la descripción**

En un aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para la producción de resinas epoxi líquidas, que comprende:

Poner en contacto un fenol polihídrico y una epihalohidrina en presencia de un catalizador iónico para formar un producto intermedio de reacción tipo halohidrina;

10 Concurrentemente:

Hacer reaccionar una porción del producto intermedio de reacción tipo halohidrina con un hidróxido alcalino para formar una sal sólida suspendida en una mezcla líquida que comprende un producto deshidrohalogenado y el compuesto intermedio tipo halohidrina sin reaccionar, en el que el hidróxido alcalino se usa en menos que la cantidad estequiométrica; y

15 Separar agua y epihalohidrina como un vapor de la mezcla de reacción;

Separar la sal sólida de la mezcla líquida;

Hacer reaccionar al menos una porción del compuesto intermedio tipo halohidrina sin reaccionar con un hidróxido alcalino en presencia de agua para formar una mezcla orgánica que comprende una resina epoxi y epihalohidrina sin reaccionar y una disolución acuosa que comprende una sal;

20 Separar la mezcla acuosa de la mezcla orgánica; y separar la epihalohidrina sin reaccionar de la resina epoxi líquida.

Otros aspectos y ventajas serán evidentes por la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

25 La figura 1 es un diagrama de flujo simplificado del procedimiento, que ilustra un procedimiento para fabricar resinas epoxi líquidas según las realizaciones descritas en la presente memoria.

Descripción detallada

30 En un aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para fabricar resinas epoxi líquidas por reacción de un fenol polihídrico con una epihalohidrina usando un catalizador aniónico. El producto de reacción resultante puede deshidrohalogenarse a continuación usando un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalino térreo en dos etapas de reacción. Las reacciones de deshidrohalogenación se realizan para conseguir un alto rendimiento de la materia prima a la vez que se evitan los problemas asociados con la formación de polímeros insolubles.

35 Los procedimientos descritos en la presente memoria incluyen la reacción de un fenol polihídrico, tal como bisfenol-A, con una epihalohidrina, tal como epiclorhidrina, usando un catalizador de amonio cuaternario. El producto de reacción resultante se deshidrohalogena a continuación parcialmente usando 80-95 por ciento de la cantidad estequiométrica de sosa caústica en un reactor agitado en el que el contenido de agua se controla por evaporación. A continuación, la sal sólida formada en este reactor se separa por centrifugación y se trata para recuperar la resina. Lo que queda en centrifugado se pone entonces en contacto con una mezcla de sosa caústica/agua en un segundo reactor para finalizar la deshidrohalogenación, y la concentración de agua se mantiene para impedir la formación de polímeros. El efluente del reactor se pone a continuación en contacto con agua para separar las impurezas iónicas. Los componentes volátiles, incluyendo el exceso de epiclorhidrina, se separan por extracción para dar un producto tipo resina epoxi líquida, el cual tiene un bajo contenido de cloruros hidrolizables.

40 Fenoles polihídricos adecuados que pueden usarse en las realizaciones descritas en la presente memoria incluyen, por ejemplo, los fenoles polihídricos mononucleares y polinucleares representados por las fórmulas (R)₂-Ph-(A)_n-Ph-

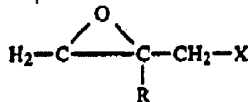
45 (R)₂, R-Ph-[A-Ph]_m-R, R-Ph-A'-(Ph-R)₂, y $\begin{matrix} \text{Ph-R} & & \text{Ph-R} \\ | & & | \\ \text{CH}_2-\text{CH} & - & (\text{CH}_2-\text{CH})_p-\text{H} \end{matrix}$ en las que Ph representa un grupo fenol; cada A es independientemente un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, -

$\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{S}- \\ || \\ \text{O} \end{matrix}$, $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{S}- \end{matrix}$, $\begin{matrix} \text{O} & & \text{O} \\ || & & || \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O}- \end{matrix}$, $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{matrix}$; A' es un grupo hidrocarburo trivalente que tiene de 1 a

aproximadamente 12 átomos de carbono; cada R es independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un átomo de halógeno, tal como cloro o bromo, o un grupo hidroxilo; p tiene un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 100; m tiene un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 6; y n tiene un valor de cero ó 1.

- 5 Otros fenoles polihídricos se describen en las patentes de EE.UU. n°s. 4.582.892 y 4.373.073. Policiclopentadieno polifenoles adecuados y métodos para su preparación pueden encontrarse en la patente de EE.UU. n° 4.390.680.

Epihalohidrinatas adecuadas que pueden usarse en las realizaciones descritas en la presente memoria incluyen las



representadas por la fórmula en la que R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono y X es un halógeno, tal como cloro o bromo.

- 10 Agentes deshidrohalogenantes adecuados que pueden usarse en las realizaciones descritas en la presente memoria incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio o mezclas de los mismos. El hidróxido de metal alcalino puede añadirse continuamente o incrementalmente. En otras realizaciones, el agente deshidrohalogenante puede incluir hidróxidos de metales alcalino térreos.

- 15 Los catalizadores aniónicos útiles en las realizaciones descritas en la presente memoria incluyen catalizadores tipo haluros de amonio cuaternario, tales como cloruro de bencil trimetil amonio, cloruro de bencil trietil amonio, cloruro de tetraetil amonio, cloruro de tetrametil amonio, cloruro de tetraetanol amonio, hidróxido de tetraetanol amonio y semejantes. Otros catalizadores útiles incluyen compuestos de fosfonio cuaternario, compuestos de sulfonio y semejantes. Los compuestos de fosfonio cuaternario adecuados incluyen yoduro de etil trifenil fosfonio, bicarbonato de etil trifenil fosfonio, cloruro de bencil trifenilfosfonio, cloruro de tetrabutil fosfonio y semejantes. Los catalizadores de sulfonio adecuados incluyen catalizadores de tiourea tales como tetrametil tiourea, N,N'-difetil tiourea y semejantes. También son catalizadores útiles las resinas básicas de intercambio de iones, tales como DOWEX MSA-1, disponible en The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. Otros catalizadores iónicos que pueden usarse en las realizaciones descritas en la presente memoria están descritos en U.S. las patentes de EE.UU. n°s. 4.624.975 y 5.245.057.

- 25 La cantidad de catalizador empleada en la reacción de condensación es cualquier cantidad que catalice adecuadamente la reacción entre el fenol polihídrico y la epihalohidrina. En algunas realizaciones, se usan cantidades de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,15 moles de catalizador por mol de fenol polihídrico. En otras realizaciones, se usa de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,02 moles de catalizador por mol de fenol polihídrico.

- 30 Las realizaciones de los procedimientos descritos en la presente memoria pueden realizarse sin añadir ningún disolvente orgánico. Cuando se usan, los disolventes adecuados pueden incluir cetonas, hidrocarburos aromáticos, compuestos alifáticos halogenados tales como, por ejemplo, metil isobutil cetona, metil etil cetona, tolueno, xileno, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, mezclas de los mismos y semejantes.

- 35 En la presente memoria también se describe un sistema para la producción de una resina epoxi líquida, sistema que comprende:

Al menos un reactor para poner en contacto un fenol polihídrico y una epihalohidrina en presencia de un catalizador iónico para formar un producto intermedio de reacción tipo halohidrina;

Al menos un reactor para concurrentemente:

- 40 Hacer reaccionar una porción del producto intermedio de reacción tipo halohidrina con un hidróxido alcalino para formar una sal sólida suspendida en una mezcla líquida que comprende un producto deshidrohalogenado y el compuesto intermedio tipo halohidrina sin reaccionar, en la que el hidróxido alcalino se usa en menos que la cantidad estequiométrica; y

Separar el agua y la epihalohidrina como un vapor de la mezcla de reacción;

Un separador para separar la sal sólida de la mezcla líquida;

- 45 Al menos un reactor para hacer reaccionar al menos una porción del compuesto intermedio tipo halohidrina sin reaccionar con un hidróxido alcalino en presencia de agua para formar una mezcla orgánica que comprende una resina epoxi y epihalohidrina sin reaccionar y una disolución acuosa que comprende una sal;

Un separador para separar la mezcla acuosa de la mezcla orgánica; y

Un separador para separar la epihalohidrina sin reaccionar de la resina epoxi líquida.

- 5 Con referencia ahora a la figura 1, se ilustra un diagrama de flujo simplificado del procedimiento que ilustra un procedimiento para fabricar resinas epoxi líquidas según las realizaciones descritas en la presente memoria. Se ponen en contacto un fenol polihídrico 2, tal como bisfenol-A, y una epihalohidrina 4, tal como epiclorhidrina, con un catalizador aniónico 6 en uno o más reactores 8. Se usa un exceso de epiclorhidrina para producir un producto de reacción bisfenol-A/epiclorhidrina condensados.
- Los reactores 8 pueden ser reactores discontinuos o continuos. Si son continuos, pueden usarse una serie de reactores. En algunas realizaciones, los reactores 8 pueden hacerse funcionar a temperaturas de 20°C a 100°C; de 40°C a 70°C en otras realizaciones. Los reactores pueden refrigerarse para eliminar el calor de reacción.
- 10 Las relaciones molares de epiclorhidrina a bisfenol en la mezcla inicial pueden ser de 2:1 a 20:1 en algunas realizaciones; 5:1 a 10:1 en otras realizaciones; y pueden variarse dependiendo de la composición de la resina epoxi a producir.
- 15 La mezcla 10 de fenol polihídrico y epihalohidrina condensados se deshidrohalogena parcialmente por reacción con un hidróxido alcalino 12 en uno o más reactores agitados 14. El agua puede separarse por evaporación de una mezcla 16 epihalohidrina-agua, tal como manteniendo la mezcla de reacción a vacío para mantener la temperatura de reacción baja. La eliminación de agua da lugar a una menor formación de subproductos, lo que produce un mayor rendimiento. La deshalohidrogenación parcial, usando ≤ 95 por ciento de la cantidad estequiométrica de sosa cáustica, impide la formación de polímeros (definiéndose la cantidad estequiométrica de sosa cáustica como 1 mol de NaOH por mol-equivalente de grupos hidroxílicos fenólicos en la mezcla original de fenol polihídrico y epihalohidrina). En los reactores 14 se forma una sal sólida, y puede ser suspendida en el medio orgánico de los reactores por agitación.
- 20 Los reactores 14 pueden ser reactores discontinuos o continuos. Si son continuos, pueden usarse una serie de reactores. En algunas realizaciones se usa un reactor continuo. Los reactores se calientan para evaporar agua, ya mediante intercambiadores de calor externos, ya incorporando conductos para un fluido de calentamiento en el reactor. Debido a las propiedades físicas del agua y de la epihalohidrina, la evaporación del agua da lugar a un vapor mixto epihalohidrina/agua, el cual tiene que eliminarse del reactor. En algunas realizaciones, los reactores 14 pueden hacerse funcionar a temperaturas de 30°C a 90°C; de 40°C a 75°C en otras realizaciones. Los reactores se hacen funcionar por debajo de la presión atmosférica para permitir la eliminación de agua a estas bajas temperaturas de trabajo. En algunas realizaciones, las presiones de trabajo pueden variar de 0,05 a 0,9 bar.
- 25 El hidróxido alcalino 12 usado en los reactores 14 puede incluir, por ejemplo, hidróxido de sodio, el cual puede estar en forma sólida o líquida. En algunas realizaciones, se usa una disolución hidróxido de sodio/agua que contiene 25 por ciento o más de NaOH.
- 30 A este reactor se añade menos que la cantidad estequiométrica de hidróxido alcalino necesaria para deshidrohalogenar completamente la resina epoxi. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se usa 0,5-0,95 de la cantidad estequiométrica; En otras realizaciones, se usa 0,8-0,95 de la cantidad estequiométrica. El reactor 14 puede ser agitado para asegurar un buen mezclado de los reaccionantes, conseguir una buena transferencia de calor y suspender la sal. Pueden, por ejemplo, usarse agitación mecánica o por chorro.
- 35 El efluente 18 del reactor 14 puede entonces procesarse para separar la sal sólida formada en el líquido orgánico. El efluente 18 puede hacerse pasar a través de un sistema 20 para separar la sal, dando lugar a una corriente de sal 22 y a una mezcla 24 de fenol polihídrico/epihalohidrina condensados. En algunas realizaciones, la sal sólida puede separarse por filtración, centrifugación u otras técnicas de separación sólido/líquido. Alternativamente, la sal puede separarse del líquido orgánico disolviendo la sal en agua, y separando a continuación las fases acuosa y orgánica.
- 40 La torta de sal sólida separada por centrifugación o filtración puede contener líquido residual. En algunas realizaciones, el contenido de líquido residual de la torta es menos que 60 por ciento, en peso; en otras realizaciones, el contenido de líquido es menos que 40 por ciento, en peso.
- 45 La mezcla de fenol polihídrico/epihalohidrina condensados (compuesto intermedio de halohidrina) se pone a continuación en contacto con una mezcla 26 de hidróxido alcalino/agua en uno o más reactores 28 para finalizar la deshidrohalogenación de la resina epoxi. En esta etapa de reacción está presente agua para impedir la formación de polímero. Para obtener bajos valores de contenido de halohidrina puede usarse un exceso estequiométrico de hidróxido alcalino.
- 50 Los reactores 28 pueden ser reactores discontinuos o continuos. Si son continuos, pueden usarse una serie de reactores. Los reactores 28 pueden ser agitados para mejorar el contacto de las dos fases líquidas, pero no tan agitados que la fase acuosa esté finamente dispersada y sea difícil de separar de la fase orgánica. Estos reactores pueden hacerse funcionar en asociación con etapas de sedimentación en las que se separarán las fases acuosa y orgánica. Si se usan una serie de reactores, pueden estar conectados en contracorriente, co-corriente o en flujo cruzado. Alternativamente, puede usarse un reactor continuo con múltiples etapas.
- 55 La mezcla 26 hidróxido alcalino/agua incluye disoluciones acuosas de un hidróxido alcalino, y puede incluir varias concentraciones del haluro de álcali en agua. En el reactor 28, en contraste con el funcionamiento del reactor 14, el

agua no se separa por evaporación. Como tal, la concentración del hidróxido alcalino en agua no debe ser tan alta que se exceda el punto de saturación del hidróxido alcalino o de la sal subproducto en el agua, para que no precipite ningún sólido en el reactor. Pueden añadirse otros componentes a las disoluciones del hidróxido alcalino, tal como componentes que aumenten la diferencia de densidad entre las fases o de cualquier otra manera mejoren el funcionamiento del reactor.

5 Los reactores 28 deben hacerse funcionar a temperaturas suficientes para evitar o minimizar la pérdida de materia prima debido a la hidrólisis. En algunas realizaciones, los reactores 28 pueden hacerse funcionar a temperaturas de menos que 50°C; en otras realizaciones, las temperaturas de funcionamiento de los reactores 28 son menores que 30°C.

10 Después de la reacción del hidróxido alcalino en los reactores 28, las fases acuosa y orgánica pueden separarse, dando lugar a una disolución residual de salmuera 30, y a una fase orgánica 32 que incluye la resina epoxi (el producto de reacción condensado y deshidrohalogenado de fenol polihídrico/epihalohidrina) y epihalohidrina residual. La separación de la fase orgánica y de la fase acuosa puede conseguirse vía cualquier separación líquido-líquido, que incluye decantadores, coalescedores y centrifugas decantadoras.

15 La resina epoxi puede separarse a continuación de la epihalohidrina por cualquier medio adecuado. Por ejemplo, la epihalohidrina en exceso y otros componentes volátiles pueden separarse de la resina epoxi líquida en el separador 34, tal como por evaporación o destilación. Esto se realiza típicamente a altas temperaturas y a vacío. La epihalohidrina y otros componentes volátiles pueden recuperarse vía la corriente 36, y la resina epoxi líquida vía la corriente 38.

20 Para recuperar la resina epoxi de la mezcla epiclorhidrina/resina epoxi pueden usarse una diversidad de equipamientos de procesado 34. Por ejemplo, un método es evaporar la epihalohidrina y otros componentes volátiles de la resina epoxi líquida usando un evaporador para evaporación súbita, un evaporador de película descendente, evaporadores de ebullición en tubos, evaporador de película, columnas de separación y otros evaporadores de película fina. La etapa de evaporación puede realizarse a vacío a temperaturas de 150°C o mayores. Típicamente, se usan presiones de 100 milibares o menos. También pueden usarse combinaciones de operaciones de evaporación.

25 En algunas realizaciones, el producto 32 de reacción puede lavarse por contacto con agua para separar las especies iónicas y otras impurezas solubles en agua antes de la separación de la epiclorhidrina.

30 En otras realizaciones, la sal sólida 22 puede tratarse para separar la epiclorhidrina residual, la resina epoxi y otros componentes, y para preparar la sal sólida para su vertido controlado. Por ejemplo, puede prensarse o lavarse una torta de filtro que incluya la sal sólida y líquido residual para separar los líquidos orgánicos de la sal sólida.

También pueden usarse varios métodos para recuperar y/o reciclar la materia prima, tal como epiclorhidrina, de las corrientes de aguas residuales del procedimiento, tal como las corrientes 16, 22, 30 y 36. Por ejemplo, el vapor 16 de epiclorhidrina/agua del reactor 14 puede condensarse, y a continuación puede tratarse para recuperar el agua y la epiclorhidrina para su uso adicional.

35

Ejemplos

Se prepara una mezcla en epiclorhidrina de 21,5 por ciento de bisfenol-A y 0,214 por ciento de cloruro de bencil trimetil amonio en peso y se hace reaccionar en reactores agitados a presión atmosférica y temperaturas que varían de 50°C a 62°C. El producto de reacción resultante se analiza por HPLC y se encuentra que ha reaccionado más que 95 por ciento de los grupos hidroxilo fenólicos. La mezcla se hace reaccionar a continuación con una mezcla al 50 por ciento de hidróxido de sodio/agua a una temperatura de aproximadamente 65°C y una presión de aproximadamente 200 mm de Hg. Se suministra vapor de agua a la camisa del reactor, y se separa del reactor un vapor que contiene agua y epiclorhidrina y se condensa. Se añade hidróxido de sodio en una cantidad de 0,89 g/mol-equivalentes por g/mol-equivalente de grupos hidroxilo fenólicos contenidos en el bisfenol-A de la mezcla original. Como resultado de la reacción se forma cloruro de sodio. La mezcla de reacción se analiza y se encuentra que contiene 0,13 por ciento en peso de 1,3-dicloro-2-propanol y se encuentra que la resina epoxi contenida en la mezcla tiene 1,45 por ciento de contenido de cloruros hidrolizables, en peso basado en el contenido de resina de la mezcla. También se encuentra que la mezcla no contiene ningún polímero insoluble.

La mezcla se trata en una centrifuga para separar la sal sólida. El centrifugado resultante se trata con una mezcla acuosa de hidróxido de sodio y carbonato de sodio. La mezcla acuosa se añade al reactor en una cantidad de 0,58 g/mol-equivalente de hidróxido de sodio por g/mol-equivalentes de grupos hidroxilo fenólicos contenidos en el bisfenol-A de la mezcla original. El reactor se mantiene a una temperatura de 17°C a 20°C. Las fases orgánica y acuosa se separan y la fase orgánica se analiza y se encuentra que tiene 50 a 100 ppm en peso de contenido de cloruros hidrolizables basado en el contenido de resina de la mezcla. La fase orgánica se pone a continuación en contacto con agua para separar las especies iónicas y las solubles en agua, usando una relación de 1 parte de agua por 10 partes de fase orgánica, en peso. Las fases acuosa y orgánica se separan y la resina epoxi se recupera de la fase orgánica por destilación a vacío. La resina epoxi resultante se analiza y se encuentra que tiene las propiedades mostradas en la tabla 1.

55

Tabla 1

Viscosidad a 25°C, cP	9400 - 9900
Cloruro hidrolizable (ppm)	50 - 100
Cloruro total (ppm)	1500 - 1900

5 Como se describió anteriormente, las realizaciones descritas en la presente memoria pueden proporcionar sistemas y procedimientos para producir resinas epoxi líquidas que no requieren el uso de disolventes, lo cual elimina el equipamiento de separación y purificación de disolventes. Los procedimientos que usan disolventes requieren la separación por evaporación de la epihalohidrina y el disolvente de la resina epoxi, lo cual requiere un equipamiento adicional, y los costes de inversión asociados, y consume una cantidad sustancial de energía adicional.

10 Ventajosamente, las realizaciones descritas en la presente memoria pueden proporcionar el uso de una reacción azeotrópicamente destilada para el 80-95 por ciento de la deshidrohalogenación para conseguir un alto rendimiento de la materia prima, impidiendo la formación de polímero que puede ocurrir cuando se añade más que 95 por ciento de la cantidad estequiométrica de hidróxido alcalino en condiciones de destilación azeotrópica. Adicionalmente, la separación de la sal sólida y la finalización de la deshidrohalogenación con una fase acuosa de salmuera presente impiden la formación de polímeros mientras que permite la producción con muy bajas concentraciones de haluros hidrolizables. La combinación de estas dos etapas de reacción permite la producción de una resina epoxi con bajo contenido de haluros hidrolizables con alto rendimiento de la materia prima y sin la formación de polímeros, lo cual
15 no puede conseguirse con una tecnología de un reactor único.

Aunque la descripción incluye un número limitado de realizaciones, los expertos en la técnica, que se benefician de esta descripción, se darán cuenta que pueden idearse otras realizaciones que no se aparten del alcance de la presente descripción. Por consiguiente, el alcance debe limitarse sólo por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de resinas epoxi líquidas, procedimiento que comprende:
 - Poner en contacto un fenol polihídrico y una epihalohidrina en presencia de un catalizador iónico para formar un producto intermedio de reacción tipo halohidrina;
- 5 Concurrentemente:
 - Hacer reaccionar una porción del producto intermedio de reacción tipo halohidrina con un hidróxido alcalino para formar una sal sólida suspendida en una mezcla líquida que comprende un producto deshidrohalogenado y el compuesto intermedio tipo halohidrina sin reaccionar, en el que el hidróxido alcalino se usa en menos que la cantidad estequiométrica; y
 - 10 Separar agua y epihalohidrina como un vapor de la mezcla de reacción;
 - Separar la sal sólida de la mezcla líquida;
 - Hacer reaccionar al menos una porción del compuesto intermedio tipo halohidrina sin reaccionar con un hidróxido alcalino en presencia de agua para formar una mezcla orgánica que comprende una resina epoxi y epihalohidrina sin reaccionar y una disolución acuosa que comprende una sal;
 - 15 Separar la mezcla acuosa de la mezcla orgánica; y
 - Separar la epihalohidrina sin reaccionar de la resina epoxi líquida.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende poner en contacto la mezcla orgánica con agua para separar las especies iónicas y las impurezas solubles en agua de la mezcla orgánica.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, que además comprende tratar la sal sólida separada de la
 - 20 mezcla líquida para recuperar al menos una de la epihalohidrina y la resina epoxi líquida.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el contacto de un fenol polihídrico y una epihalohidrina se realiza a una temperatura en el intervalo de 20°C a 100°C.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la epihalohidrina y el fenol
 - 25 polihídrico se ponen en contacto en una relación molar, epihalohidrina a fenol polihídrico, dentro del intervalo de 2:1 a 20:1.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el catalizador iónico comprende al menos un haluro de amonio cuaternario, un compuesto de fosfonio cuaternario, un compuesto de sulfonio, y una resina de intercambio de iones.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la reacción de una porción del
 - 30 producto intermedio de reacción tipo halohidrina con un hidróxido alcalino se realiza a una temperatura en el intervalo de 30°C a 90°C y a una presión dentro del intervalo de 0,05 a 0,9 bar, y en el que el hidróxido alcalino se usa en menos que 98 por ciento de la cantidad estequiométrica.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el hidróxido alcalino comprende hidróxido de sodio.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que, durante la reacción de una
 - 35 porción del producto de reacción intermedio tipo halohidrina, el hidróxido alcalino se usa en de 80 por ciento a 95 por ciento de la cantidad estequiométrica.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la reacción de al menos una
 - 40 porción del compuesto intermedio tipo halohidrina sin reaccionar se realiza a una temperatura de menos que 50°C, y en el que, durante la reacción de al menos una porción del compuesto intermedio tipo halohidrina sin reaccionar, el hidróxido alcalino se usa en una cantidad mayor que la estequiométrica.

Figura 1

