

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 222**

51 Int. Cl.:

C08G 59/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2009 E 09790089 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2313453**

54 Título: **Producción de una resina epoxídica sólida**

30 Prioridad:

05.08.2008 US 86311 P

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

29.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CARLBERG, PHILIP;
GU, LEMING;
PHAM, HA;
RIPLINGER, ERIC;
WEST, DAVID;
WORLEY, WILLIAM y
YOUNG, THOMAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 402 222 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

Producción de una resina epoxídica sólida

5 Esta solicitud es una solicitud no provisional que reivindica prioridad sobre la solicitud provisional de patente de EE.UU. nº 61/086.311, expedida el 5 de agosto de 2008, titulada "Producción de resina epoxídica sólida", cuyas enseñanzas se incorporan en la presente memoria como referencia, como si se reprodujera en su totalidad de aquí en adelante.

10 Esta invención se refiere de manera general a un método mejorado para la producción de glicidil éter, más específicamente un derivado de glicidilo de un compuesto con al menos un grupo hidroxílico aromático o un grupo de amina aromático por molécula. Se puede hacer referencia más comúnmente al glicidil éter o derivado de glicidilo como una resina epoxídica. Esta invención se refiere más particularmente a la preparación de resinas epoxídicas sólidas (RES) (en lugar de resinas epoxídicas líquidas (REL)), especialmente las que tienen un peso molecular suficiente para ser clasificado como un peso molecular de medio a alto.

15 La preparación de las RES, por reacción de un fenol polihidroxilado, una epihalohidrina y un hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo, sin el uso de un disolvente orgánico, conduce a problemas en el control de la calidad del producto en cuanto a, por ejemplo, uno o más de peso equivalente, peso molecular medio, punto de reblandecimiento del producto, viscosidad del fundido, y reactividad del epoxi. El producto de RES forma una fase de resina muy viscosa al final de la reacción (por ejemplo, las RES comunes con un peso equivalente de epoxi de 800 g/equivalente tienen una viscosidad superior a ($>$) 0,02 metros cuadrados por segundo (m^2/s) (20.000 centistokes (cSt)), a una temperatura de 120 grados centígrados ($^{\circ}C$)). Tal viscosidad limita la capacidad para controlar de manera fiable las reacciones secundarias, y conduce a problemas en la elaboración del producto de reacción. Además, tal viscosidad hace que la retirada de especies iónicas residuales, tales como el hidróxido de metal alcalino, el hidróxido de metal alcalinotérreo, y cualquier haluro que se produzca durante la preparación de la RES, sea muy difícil, conduciendo por lo tanto a un producto de RES con un contenido iónico residual indeseablemente alto (por ejemplo, más de 50 partes en peso de contenido de cloruros iónicos por partes por millón en peso de RES (ppm)). Un revestimiento preparado a partir de RES con un contenido de cloruros iónicos residuales superior a 50 ppm conduce a una propensión a la formación de ampollas y a la corrosión. Un alto contenido iónico residual también cataliza el progreso, ramificación y otras reacciones en resinas fundidas a altas temperaturas (por ejemplo, al menos (\geq) 120 $^{\circ}C$), lo que conduce, a su vez, a una alta variabilidad en las propiedades del producto, tales como peso equivalente y peso molecular medio del epoxi.

30 En la patente de EE.UU. 4.499.255 a Wang y cols. se enseña la preparación de REL por reacción de al menos un compuesto con al menos un grupo hidroxílico aromático o un grupo de amina aromático por molécula, con un exceso de al menos una epihalohidrina, en presencia de un hidróxido de metal alcalino. Wang y cols. requieren el uso de un disolvente orgánico que codestila con el agua y la epihalohidrina a un punto de ebullición inferior al punto de ebullición de otros agentes reaccionantes o componentes de la mezcla de reacción. Wang y cols. requieren también una retirada continua de agua por medio de codestilación, a una velocidad tal que el contenido de agua de la mezcla de reacción permanece por debajo del seis por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción.

40 La patente de EE.UU. 2.694.694 a Greenlee describe la preparación de glicidil éteres de alto punto de fusión ($>$ 115 $^{\circ}C$ y hasta 150 $^{\circ}C$ o superior), alto peso molecular (por ejemplo, un equivalente de epóxido de 1484 (ejemplo 2) o superior (2065 en el ejemplo 4)). La preparación incluye una relación molecular o molar entre clorhidrina y bisfenol $>$ 1 a 1, pero generalmente inferior a ($<$) 1,2 a 1, y el uso de un álcali acuoso tal como sosa cáustica.

45 La patente de EE.UU. 2.767.157 a Masters, se centra en la mejoras de producción de resinas, más particularmente en resinas de alto peso molecular y alto punto de fusión, haciendo reaccionar un fenol dihidroxilado con epiclorhidrina en presencia de un álcali cáustico acuoso. Masters requiere el uso de una pequeña cantidad de un disolvente orgánico que sea insoluble o sustancialmente insoluble en agua, pero que sea un disolvente para la epiclorhidrina y, a temperaturas elevadas, funcione como disolvente para la resina a esas temperaturas. El disolvente no debe tener tampoco grupos reactivos. Los disolventes ilustrativos incluyen nafta de alto punto de inflamación, xileno, esencias minerales, tolueno, y éteres de alto punto de ebullición (por ejemplo, di-n-butil éter) y cetonas (por ejemplo, ciclohexanona) que no contienen grupos reactivos.

50 En la patente de EE.UU. 2.848.435 a Griffin y cols. se discute un procedimiento para la preparación de resinas epoxídicas, que incluye el uso de un disolvente inerte para la resina y una relación molar de epihalohidrina por equivalente de hidroxilo fenólico superior a 0,5:1. El disolvente inerte es un alcohol monohidroxilado secundario alifático, que está por lo demás desprovisto de cualquier grupo reactivo.

55 En algunas realizaciones, esta invención es un procedimiento mejorado para la preparación de un glicidil éter, procedimiento que comprende someter una mezcla de reacción, mezcla de reacción que comprende un compuesto que contiene hidroxilos aromáticos, una epihalohidrina, agua, y un hidróxido inorgánico que es al menos uno de hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo, a condiciones suficientes para producir una resina de glicidil éter, que es un sólido a temperatura ambiente (nominalmente, 25 grados centígrados), estando presentes el compuesto que contiene hidroxilos aromáticos y la epihalohidrina en una relación de equivalente molar entre los

restos hidroxílicos del compuesto que contiene hidroxilos aromáticos y moles (un equivalente molar) de epihalohidrina que cae dentro de un intervalo de 0,5:1 a 1:1, y estando presentes la epihalohidrina y el hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo en una relación molar entre el hidróxido y la epihalohidrina que cae dentro de un intervalo de 0,2:1 a 2:1, en el que la mejora comprende añadir un disolvente de reacción a la mezcla de reacción, siendo el disolvente de reacción al menos un alcohol-éter que comprende tanto un resto de éter como un resto de alcohol.

Cuando se enuncian intervalos en la presente invención, como en un intervalo desde 2 hasta 10, ambos puntos extremos del intervalo (por ejemplo, 2 y 10) y cada valor numérico, sea tal valor un número racional o un número irracional, están incluidos dentro del intervalo, a menos que se excluya específicamente de otra manera.

A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y tantos por ciento están basados en peso.

En el procedimiento mejorado mencionado anteriormente, se somete una mezcla de reacción que comprende un compuesto que contiene hidroxilos aromáticos, una epihalohidrina, un hidróxido orgánico que es al menos uno de hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo, y un disolvente de reacción, a condiciones suficientes para producir una resina de glicidil éter, que es un sólido a temperatura ambiente. El compuesto que contiene hidroxilos aromáticos y la epihalohidrina están presentes en la relación molar indicada en la reivindicación 1. Además, la epihalohidrina y el hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo están presentes en una relación molar entre hidróxido y epihalohidrina que cae dentro de un intervalo de 0,2:1 a 2:1. El al menos un alcohol-éter comprende, consiste esencialmente en, consiste en, o contiene tanto un resto de éter como un resto de alcohol.

En algunas realizaciones, el procedimiento comienza formando una primera mezcla del fenol polihidroxiado (que tiene un primer contenido o contenido inicial de grupos hidroxílicos fenólicos sin reaccionar), el hidróxido, agua y el alcohol-éter, y luego el procedimiento continúa añadiendo la epihalohidrina a la primera mezcla para formar una segunda mezcla. Se deja que los componentes de la segunda mezcla reaccionen durante un periodo de tiempo suficiente para reducir o bajar el contenido inicial de grupos hidroxílicos (OH) fenólicos sin reaccionar hasta una segunda cantidad, adecuadamente baja (por ejemplo, preferiblemente $< 20 \times 10^{-5}$ equivalentes en moles-gramo (mol-g) de OH fenólicos por gramo de resina, más preferiblemente $< 6 \times 10^{-5}$ equivalentes en moles-gramo (mol-g) de OH fenólicos por gramo de resina), y se obtiene una combinación de una mezcla de salmuera acuosa y una mezcla de resina. Se separa la mezcla de salmuera acuosa de la mezcla de resina, y se lava la mezcla de resina con agua para retirar de la mezcla de resina al menos una parte de la(s) sal(es) residual(es) u otras especies iónicas que pueden estar presentes en la mezcla de resina. Se recupera la resina de la mezcla de resina por medios convencionales, tales como evaporación o separación al vacío.

El procedimiento anterior puede modificarse mediante una o más de varias opciones. Por ejemplo, incluir solamente una parte del hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo en la primera mezcla, y añadir el restante hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo en una o más cantidades iguales o partes a la segunda mezcla, mientras los componentes de la segunda mezcla reaccionan unos con los otros. En una segunda opción, se añade la epihalohidrina en una única cantidad, o gradualmente durante un periodo de tiempo (preferiblemente dentro de un intervalo desde 10 minutos hasta 3 horas, más preferiblemente desde 10 minutos hasta 2 horas de tiempo de adición, y aún más preferiblemente desde 10 minutos hasta menos de, o igual a, 60 minutos de tiempo de adición). Si se desea, se neutraliza la segunda mezcla después de alcanzar la baja cantidad o nivel adecuado de grupos hidroxílicos fenólicos sin reaccionar, añadiendo a dicha segunda mezcla de reacción cualquiera de dióxido de carbono, un ácido inorgánico o un ácido orgánico. En una tercera opción, se comienza con una mezcla del fenol polihidroxiado, epihalohidrina y disolvente de reacción como la primera mezcla, y luego se añade el hidróxido (metal alcalino o metal alcalinotérreo) para formar la segunda mezcla. La adición del hidróxido puede producirse en una única cantidad o durante un periodo de tiempo tal como cualquier tiempo dentro de un intervalo desde 10 minutos hasta 120 minutos. Los expertos comprenden que los componentes de la segunda mezcla reaccionan, al menos hasta cierto punto, durante la adición del hidróxido con el tiempo. En cualquier parte del procedimiento anterior, con o sin una o más de las opciones analizadas en este párrafo, una opción adicional incluye o comprende añadir una cantidad de un disolvente para dilución a la primera mezcla, la segunda mezcla, la combinación de una mezcla de salmuera acuosa y una mezcla de resina, o la misma mezcla de resina, antes o durante el lavado con agua de la mezcla de resina.

El disolvente para dilución no tiene sustancialmente ningún resto que reaccione con uno o más del compuesto que contiene los hidroxilos aromáticos, la epihalohidrina, el hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo, y agua. El disolvente para dilución tiene preferiblemente también un punto de ebullición a presión atmosférica normal ($1,013 \times 10^5$ Pa (14,7 libras por pulgada cuadrada absolutas (psia)) que es $< 200^\circ\text{C}$. Además, la dilución forma preferiblemente una mezcla azeotrópica con agua, mezcla azeotrópica que hierve a una temperatura inferior a la temperatura a la cual hierve el agua a presión atmosférica normal.

Como una variación del procedimiento anterior, se incluye la epihalohidrina en la primera mezcla y se añade el hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo a la primera mezcla, para formar la segunda mezcla.

5 El procedimiento mejorado de esta invención, que necesita el uso de un disolvente, específicamente un disolvente de alcohol-éter, con o sin un disolvente para dilución, facilita una reacción rápida (por ejemplo, 30 minutos) entre los componentes de la segunda mezcla, suprime la hidrólisis, ramificaciones y otras reacciones secundarias, y facilita la separación de la salmuera y el lavado, para obtener una resina epoxídica sólida de alta calidad (por ejemplo, con una funcionalidad de epóxido que se aproxima al máximo contenido teórico de epóxido con un mínimo de grupos fenólicos sin reaccionar (por ejemplo, $< 6 \times 10^{-5}$ equivalentes en moles-gramo (mol-g) de OH fenólicos por gramo de resina), un bajo contenido de cloruros hidrolizables (por ejemplo, $< 15 \times 10^{-5}$ equivalentes en moles-gramo (mol-g) de cloruros hidrolizables por gramo de resina), y un bajo contenido de cloruros iónicos (por ejemplo, < 50 ppm), que tiene un bajo contenido iónico (por ejemplo, < 50 ppm). El procedimiento mejorado de esta invención permite también la producción de una variedad más amplia de RES con propiedades del producto mejoradas, y una variabilidad más baja del producto que la que resulta de un procedimiento que es idéntico al procedimiento mejorado, excepto por carecer de un disolvente orgánico, específicamente un disolvente de alcohol-éter. El disolvente de alcohol-éter puede retirarse fácilmente de la mezcla de resina por medios convencionales, tales como evaporación, y recuperarse fácilmente del subproducto salmuera y agua de lavado por medios convencionales tales como destilación.

10 La relación equivalente molar entre moles (un equivalente molar) de epihalohidrina y restos hidroxílicos del compuesto que contiene hidroxilos aromáticos cae preferiblemente dentro de un intervalo de 0,5:1 a 1:1.

20 La epihalohidrina e hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo están presentes en una relación molar entre hidróxido y epihalohidrina que cae preferiblemente dentro de un intervalo de 0,2:1 a 2:1. El intervalo es más preferiblemente de 1:1 a 1,5:1, y aún más preferiblemente de 1,01:1 a 1,3:1.

La primera mezcla puede estar a cualquier temperatura dentro de un intervalo de 0°C a 150°C antes de añadir o la epihalohidrina o el hidróxido (es decir, un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo), lo que sea apropiado, a la primera mezcla, para formar la segunda mezcla. El intervalo es preferiblemente de 20°C a 100°C, y aún más preferiblemente de 30°C a 80°C.

25 El procedimiento mejorado mencionado anteriormente puede, en cualquiera de sus variaciones, tener lugar en vacío, a presión atmosférica o con presión aplicada. La presión está preferiblemente entre 0,1 y 10 baros, más preferiblemente entre 0,5 y 5 baros, y lo más preferiblemente a, o cerca de, presión atmosférica.

30 Como los componentes de la segunda mezcla reaccionan unos con los otros, lo hacen exotérmicamente, generando calor. El procedimiento mejorado, o cualquiera de sus etapas, puede llevarse a cabo con refrigeración para retirar el calor, en condiciones adiabáticas, o con calentamiento.

35 En una realización preferida, se mezclan los agentes reaccionantes o componentes de la primera mezcla o la segunda mezcla a una temperatura (por ejemplo, 50°C), y se permite que el calor generado por los componentes que reaccionan unos con los otros eleve la temperatura de la segunda mezcla a una temperatura superior, (por ejemplo, 80°C), de modo que la mezcla de reacción se lleva rápidamente a la temperatura de reacción deseada (80°C), sin que se necesite retirada de calor o entrada de calor. Los expertos reconocen que, entre dos temperaturas tales como 50°C y 80°C, los componentes de la segunda mezcla reaccionan a una velocidad más rápida a la temperatura más alta. Además, comenzar a una temperatura inferior (por ejemplo, 50°C) y aprovechando el calor de reacción generado para alcanzar una temperatura mayor (por ejemplo, 80°C), simplifica el diseño del reactor mediante la eliminación de un requisito para la transferencia de calor a través de las paredes del reactor.

40 En otra realización preferida, se mantienen los agentes reaccionantes o componentes a una temperatura durante la adición de los agentes reaccionantes hasta la formación de la segunda mezcla, y luego (a) se mantiene la temperatura de la segunda mezcla a esa temperatura, o (b) se aumenta la temperatura de la segunda mezcla por medio del calor de reacción, opcionalmente con calor añadido. Mantener la temperatura necesita típicamente la retirada de calor por medio de una tecnología convencional, tal como el uso de un medio de enfriamiento, o evaporación y condensación aparte de una parte del contenido del reactor. Por ejemplo, se puede retirar calor de un reactor que contiene la segunda mezcla, permitiendo que el contenido del reactor suba hasta el punto de ebullición de la segunda mezcla, la condensación de los vapores, y el retorno de los vapores condensados al reactor.

45 El compuesto que contiene hidroxilos aromáticos contiene preferiblemente al menos un grupo hidroxílico aromático e incluye fenoles, bisfenoles, resinas novolac, polivinilfenoles y los correspondientes compuestos de amina, como se enseña por Wang y cols. (patente de EE.UU. 4.499.255) desde la columna 1, línea 65 hasta la columna 4, línea 59. Véase también, Shirtum y cols. (patente de EE.UU. 4.877.857) desde la columna 5, línea 8 hasta la columna 7, línea 65. Otros compuestos fenólicos preferidos incluyen los que enseñan Berman y cols. (patente de EE.UU. 4.727.119) en la columna 4, líneas 12-43. El compuesto que contiene hidroxilos aromáticos es al menos un fenol polihidroxilado seleccionado de un grupo que consiste en bisfenol A, bisfenol F, un novolac de fenol-formaldehído, un novolac de cresol-formaldehído, un novolac de bisfenol A-formaldehído, un trisfenol, un bifenol, un difenol e hidroquinona. El bisfenol A representa un compuesto que contiene hidroxilos aromáticos particularmente preferido.

50 Las epihalohidrinadas adecuadas incluyen las que enseñan Shirtum y cols. (patente de EE.UU. 4.877.857) desde la columna 7, línea 65 hasta la columna 8, línea 14. La epihalohidrina se selecciona preferiblemente del grupo que

consiste en epiclorhidrina, epibromhidrina, epiyodhidrina, metilepiclorhidrina, metilepibromhidrina, metilepiyodhidrina y sus combinaciones, siendo la epiclorhidrina particularmente preferida.

El hidróxido puede ser un hidróxido de metal alcalino (por ejemplo, hidróxido sódico o hidróxido potásico) o un hidróxido de metal alcalinotérreo (por ejemplo, hidróxido de calcio). El hidróxido es preferiblemente un hidróxido de metal alcalino, más preferiblemente hidróxido sódico.

El disolvente de reacción es cualquier disolvente que contenga tanto una funcionalidad de éter como una funcionalidad de alcohol, preferiblemente un alcohol-éter. El disolvente de reacción es preferiblemente al menos un alcohol-éter seleccionado del grupo que consiste en 1-metoxi-2-etanol, 1-etoxi-2-etanol, 1-butoxi-2-etanol, 1-metoxi-2-propanol, 1-etoxi-2-propanol, 1-isobutoxi-2-propanol, 1-fenoxi-2-propanol, 1-metoxi-2-butanol, 3-metoxi-1-butanol, 3-metoxi-3-metilbutanol, éter monoisopropílico de etilenglicol, éter monoisobutílico de etilenglicol, éter mono-n-butílico de etilenglicol y éter mono-*tert*-butílico de etilenglicol. El alcohol-éter tiene preferiblemente funcionalidad de alcohol secundario o terciario, para limitar su reactividad frente a la resina epoxídica. Además, el alcohol-éter tiene preferiblemente o una volatilidad suficientemente alta para facilitar la separación de la RES durante la evaporación del disolvente o un coeficiente de reparto lo suficientemente alto para facilitar la extracción de una mezcla que contenga la RES y disolvente para dilución durante el lavado. Si se desea retirar el disolvente de reacción de una mezcla que comprende el disolvente de reacción y por medio de evaporación, el alcohol-éter tiene preferiblemente un punto de ebullición a presión atmosférica inferior a (<) 200°C, más preferiblemente < 150°C. El alcohol-éter tiene también preferiblemente una volatilidad suficientemente alta para facilitar su retirada de la salmuera o del agua por evaporación, destilación o arrastre. El alcohol-éter tiene preferiblemente o un punto de ebullición inferior al del agua, o forma una mezcla azeotrópica de bajo punto de ebullición con el agua, para que pueda destilarse por encima del agua o salmuera. El alcohol-éter forma más preferiblemente una mezcla azeotrópica con el agua, que hierve a una temperatura inferior al punto de ebullición del agua a presión atmosférica. El 1-metoxi-2-propanol representa un alcohol-éter particularmente preferido. El disolvente de reacción está presente preferiblemente en una cantidad representada por una relación en peso entre el disolvente de reacción y la epihalohidrina que cae dentro de un intervalo de 0,1:1 a 10:1, más preferiblemente de 0,5:1 a 5:1.

El disolvente para dilución opcional puede ser cualquier disolvente que aumente la solubilidad de la resina epoxídica sólida en una fase orgánica. El disolvente para dilución puede ser un buen disolvente para la resina epoxídica sólida o por sí mismo o en combinación con el disolvente de reacción. El disolvente para dilución, en combinación con el disolvente de reacción y la resina epoxídica, forma preferiblemente una segunda fase líquida tras el contacto con el agua y, más preferiblemente, no tiene sustancialmente, o aún más preferiblemente, no tiene nada de, cualquier resto de una funcionalidad que reaccione con uno a más del compuesto que contiene hidroxilos aromáticos, la epihalohidrina, el hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo y agua, en las condiciones descritas en la presente memoria. El disolvente para dilución tiene un punto de ebullición a presión atmosférica preferiblemente < 200°C, más preferiblemente < 150°C. En realizaciones más preferidas, el disolvente para dilución forma una mezcla azeotrópica con el agua que hierve a una temperatura inferior al punto de ebullición del agua. Los ejemplos de disolventes para dilución adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, cetonas, éteres, y sus mezclas. Los disolventes para dilución especialmente adecuados incluyen tolueno, xilenos, metil etil cetona, metil isobutil cetona, y sus mezclas.

Ejemplos

Los ejemplos (Ej.) de la presente invención son designados mediante números arábigos y los ejemplos comparativos (Ej. Comp.) son designados mediante letras alfabéticas mayúsculas. A menos que se indique lo contrario en la presente memoria, la "temperatura ambiente" es nominalmente 25°C.

En los siguientes ejemplos, se determina el contenido de hidroxilos fenólicos mediante análisis de absorción ultravioleta cuantitativa, basado en el bien conocido desplazamiento batocrómico del máximo de la longitud de onda larga de los fenoles en condiciones alcalinas (véase por ejemplo, Wexler, A. S., *Analytical Chemistry*, 35 (12), 1936-1943, 1963). Se determina la viscosidad usando tubos Cannon-Fenske calibrados en un baño de temperatura constante. Se determina el peso equivalente de epoxi, contenido de cloruros hidrolizables y el contenido de cloruros iónicos mediante técnicas de valoración bien conocidas para resinas epoxídicas.

Ejemplo 1

Se añaden 139,5 gramos (g) de agua, 58,6 g de NaOH al 50,1% en peso, y 102,4 g de 1-metoxi-2-propanol (DOWANOL™ PM, The Dow Chemical Company) al reactor o matraz de reacción, que es un matraz de fondo redondo de vidrio con deflectores, de 1 litro y 5 bocas, equipado con un agitador, un termopar, un controlador de temperatura, una manta calefactora, una línea de alimentación para purga con nitrógeno, un condensador de reflujo y una válvula de desagüe en el fondo, y luego se introduce una purga de nitrógeno antes de añadir 110,0 g de bisfenol-A al contenido del matraz de reacción, para formar una primera mezcla. Se calienta el contenido del matraz reactor (primera mezcla) hasta una temperatura de consigna de 60°C, con agitación para llevar a cabo una disolución sustancial del bisfenol-A. Se añaden 55,7 g de epiclorhidrina en una única cantidad a la primera mezcla para formar una segunda mezcla, que luego empieza a reaccionar y se produce un proceso exotérmico o generación de calor.

El calor generado por la reacción eleva la temperatura del contenido (segunda mezcla reaccionando) del matraz hasta aproximadamente 78°C. Una vez que se ha completado del proceso exotérmico, se fija el controlador de temperatura para mantener la temperatura a 78-80°C, que es la temperatura de reflujo de la mezcla a presión atmosférica.

- 5 A los 20 minutos de la adición de la epíclorhidrina, se añaden 55,8 g de una mezcla de 70% de tolueno y 30% de 1-metoxi-2-propanol al matraz de reacción, con agitación continua. El contenido del reactor constituye una mezcla de dos-fases que incluye una fase orgánica y una fase acuosa. A los 40 minutos de la adición de la epíclorhidrina, se determina el contenido hidroxílico fenólico de la fase orgánica mediante absorción ultravioleta (UV) como se ha descrito anteriormente. El contenido hidroxílico fenólico es de 146 ppm.
- 10 Se añaden 170,1 g de una mezcla de 70% de tolueno y 30% de 1-metoxi-2-propanol al matraz de reacción, y luego se añaden 60,6 g de una mezcla de 25% de dihidrógenofosfato sódico en agua para neutralizar la mezcla, antes de reducir la temperatura de consigna a 70°C. Se agita el contenido del matraz de reacción para mezclarlo, luego se detiene el agitador y se permite que la mezcla se separe entre una fase orgánica y una fase acuosa de salmuera.
- Se desagua la fase de salmuera del matraz de reacción. La fase de salmuera tiene un pH de aproximadamente 7.
- 15 Se lava con agua la fase orgánica añadiendo 159,7 g de agua, 27,2 g de 1-metoxi-2-propanol y 26,6 g de una mezcla de 25% de dihidrógenofosfato sódico en agua al matraz de reacción, se agita el contenido del matraz para mezclarlo, se detiene el agitador, se permite que se separen las fases, y se desagua la fase acuosa del matraz de reacción. Se lava con agua la fase orgánica dos veces más, pero con 154 g de agua y 27 g de 1-metoxi-2-propanol.
- 20 Se somete a rotavapor, a una temperatura de aproximadamente 185°C y con un vacío de cinco (5) mm Hg, la fase orgánica para llevar a cabo la retirada de los disolventes y el agua residual de la fase orgánica y proporcionar una RES con un peso equivalente epoxídico de 793 gramos por equivalente-gramo (g/eq-g), un contenido hidroxílico (OH) fenólico de 470 ppm, un contenido de cloruros iónicos inferior a 1 ppm y una viscosidad de 0,00274 m²/s (2740 centistokes (cSt)) a 150°C.

Ejemplo 2

- 25 Se repite el ejemplo 1 con cambios. En primer lugar, se cambia la primera mezcla a 82,8 g de agua, 52,5 g de NaOH al 50,1% en peso, 102,5 g de 1-metoxi-2-propanol, y 110,1 g de bisfenol-A. En segundo lugar, se agita la primera mezcla a una temperatura de consigna de 55°C durante 10 minutos. Algo del bisfenol-A y una parte del bisfenato sódico formado por reacción entre el bisfenol-A y NaOH queda sin disolver. En tercer lugar, se añaden 55,6 g de epíclorhidrina a la primera mezcla para formar la segunda mezcla. En cuarto lugar, se añaden 50,0 g, en vez de 55,8 g, de la mezcla de 70% de tolueno y 30% de 1-metoxi-2-propanol al matraz de reacción. Antes de la neutralización, el contenido hidroxílico fenólico de la fase orgánica es de 210 ppm. En quinto lugar, se lleva a cabo la neutralización con 176,0 g de la mezcla de 70% de tolueno y 30% de 1-metoxi-2-propanol y 75,6 g de una mezcla de 25% de dihidrógenofosfato sódico en agua.
- 30
- 35 La RES tiene un peso equivalente epoxídico de 860 g/eq-g, un contenido de OH fenólico de 350 ppm, un contenido de cloruros hidrolizables de 72 ppm, un contenido de cloruros iónicos de 3 ppm y una viscosidad de 0,00273 m²/s (2730 cSt) a 150°C.

Ejemplo 3

- 40 Se repite el ejemplo 2 con cambios. En primer lugar, después de añadir la epíclorhidrina y permitir que la temperatura suba mediante el calor de reacción a 78°C, se fija el controlador de temperatura a una temperatura de consigna de 78°C. En segundo lugar, a los 16 minutos de la adición de epíclorhidrina, se añaden 50 g de una mezcla de 70% de metil isobutil cetona y 30% de 1-metoxi-2-propanol al matraz de reacción en vez de una mezcla de 70% de tolueno y 30% de 1-metoxi-2-propanol. Antes de la neutralización, el contenido hidroxílico fenólico de la fase orgánica es de 140 ppm. En tercer lugar, se lleva a cabo la neutralización usando 175,8 g de una mezcla de 70% de metil isobutil cetona y 1-metoxi-2-propanol y 70,7 g de una mezcla de 25% de dihidrógenofosfato sódico en agua.
- 45 La RES tuvo un peso equivalente epoxídico de 725 g/eq-g, un contenido de OH fenólico de 300 ppm, un contenido de cloruros hidrolizables de 250 ppm, un contenido de cloruros iónicos inferior a 1 ppm y una viscosidad de 0,00228 m²/s (2280 cSt) a 150°C.

Ejemplo 4

- 50 Usando el mismo aparato que en el ejemplo 1, se forma una primera mezcla añadiendo 55,6 g de epíclorhidrina, 127,8 g de 1-metoxi-2-propanol, y 110,0 g de bisfenol-A. Se agita la primera mezcla a una temperatura de consigna de 55°C hasta que los sólidos se disuelven, para formar una disolución visualmente transparente. Se forma una segunda mezcla añadiendo 127,8 g de NaOH al 19,5% en peso en agua a la primera mezcla, uniformemente, durante un periodo de 15 minutos, manteniendo la temperatura de reacción a 55°C. Después de completar la adición de NaOH, se calienta el contenido del matraz de reacción a una temperatura de consigna de 79°C.

Aproximadamente a los 15 minutos de completar la adición de NaOH en agua, se añaden 50,0 g de la mezcla de 70% de tolueno y 30% de 1-metoxi-2-propanol al matraz de reacción. Después de 20 minutos adicionales, el contenido hidroxílico fenólico de la fase orgánica de la mezcla bifásica es de 72 ppm.

- 5 Después de determinar el contenido hidroxílico fenólico, se añaden al matraz de reacción 209,5 g de una mezcla de 70% de tolueno y 30% de 1-metoxi-2-propanol, y luego se añaden 25,4 g de agua y 77,0 g de una mezcla de 25% de dihidrógenofosfato sódico en agua para neutralizar el contenido del recipiente de reacción, antes de bajar el contenido a una temperatura de consigna de 70°C como en el ejemplo 1.

La RES, aislada como en el ejemplo 1, tiene un peso equivalente epoxídico de 925 g/eq-g, y un contenido de OH fenólico de 200 ppm, y una viscosidad de 0,00488 m²/s (4880 cSt) a 150°C.

- 10 Los ejemplos anteriores demuestran que el procedimiento mejorado de esta invención produce RES de alta calidad (por ejemplo, un bajo contenido de hidroxilos fenólicos sin reaccionar y un bajo contenido iónico residual) en un tiempo de reacción breve (por ejemplo, inferior a 60 minutos).

Las variaciones de los ejemplos de acuerdo con los diversos parámetros descritos en la presente memoria deben dar resultados similares.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento mejorado para la preparación de un glicidil éter, procedimiento que comprende someter una mezcla de reacción, mezcla de reacción que comprende un compuesto que contiene hidroxilos aromáticos, una epihalohidrina, agua y un hidróxido inorgánico que es al menos uno de hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo, a condiciones suficientes para producir una resina de glicidil éter, que es un sólido a temperatura ambiente, estando presentes el compuesto que contiene hidroxilos aromáticos y la epihalohidrina en una relación de equivalente molar entre moles (un equivalente molar) de epihalohidrina y restos hidroxílicos del compuesto que contiene hidroxilos aromáticos que cae dentro de un intervalo de 0,5:1 a 1:1, y estando presentes la epihalohidrina y el hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo en una relación molar entre el hidróxido y la epihalohidrina que cae dentro de un intervalo de 0,2:1 a 2:1, en el que la mejora comprende añadir un disolvente de reacción a la mezcla de reacción, siendo el disolvente de reacción al menos un alcohol-éter que comprende tanto un resto de éter como un resto de alcohol.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente está presente en una relación de peso entre el disolvente de reacción y la epihalohidrina que cae dentro de un intervalo de 0,1:1 a 10:1.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que el al menos un alcohol-éter se selecciona de un grupo que consiste en 1-metoxi-2-etanol, 1-etoxi-2-etanol, 1-butoxi-2-etanol, 1-metoxi-2-propanol, 1-etoxi-2-propanol, 1-isobutoxi-2-propanol, 1-fenoxi-2-propanol, 1-metoxi-2-butanol, 3-metoxi-1-butanol, 3-metoxi-3-metilbutanol, éter monoisopropílico de etilenglicol, éter monoisobutílico de etilenglicol, éter mono-n-butílico de etilenglicol y éter mono-*tert*-butílico de etilenglicol.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, reivindicación 2 o reivindicación 3, en el que el disolvente de reacción tiene un punto de ebullición a presión atmosférica inferior a 200 grados centígrados.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el disolvente de reacción forma una mezcla azeotrópica con el agua, mezcla azeotrópica que hierve a una temperatura inferior a la temperatura a la que hierve el agua a presión atmosférica.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el disolvente comprende también una cantidad de un disolvente para dilución, disolvente para dilución que no tiene sustancialmente ningún resto que reaccione con uno o más del compuesto que contiene hidroxilos aromáticos, la epihalohidrina, el hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo, y agua.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el hidróxido inorgánico es al menos un hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo seleccionado del grupo que consiste en hidróxido sódico, hidróxido potásico, e hidróxido de calcio; el compuesto que contiene hidroxilos aromáticos es al menos un fenol polihidroxiado seleccionado del grupo que consiste en bisfenol-A, bisfenol-F, un novolac de fenol-formaldehído, un novolac de cresol-formaldehído, un novolac de bisfenol A-formaldehído, un trisfenol, un bifenol, un difenol e hidroquinona; y la epihalohidrina es al menos un miembro del grupo que consiste en epiclorhidrina, epibromhidrina, epiyodhidrina, metilepiclorhidrina, metilepibromhidrina, y metilepiyodhidrina.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las condiciones comprenden una temperatura dentro de un intervalo de 0 grados centígrados a 150 grados centígrados, y una presión dentro de un intervalo de 0,1 baros a 10 baros.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene hidroxilos aromáticos, teniendo dicho compuesto un contenido inicial de grupos de fenoloxilo sin reaccionar, el hidróxido inorgánico, el agua y el disolvente de reacción forman una primera mezcla a la que se añade la epihalohidrina para formar una segunda mezcla.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el grupo que contiene hidroxilos aromáticos, teniendo dicho compuesto un contenido inicial de grupos de fenoloxi sin reaccionar, la epihalohidrina y el disolvente de reacción forman una primera mezcla a la que se añade el hidróxido inorgánico para formar una segunda mezcla.