

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 396**

51 Int. Cl.:

C07D 303/36 (2006.01)

C07D 301/27 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2011 PCT/JP2011/054806**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11118349**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2011 E 11759157 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2551267**

54 Título: **Compuesto epoxi de pureza elevada y procedimiento para la producción del mismo**

30 Prioridad:

23.03.2010 JP 2010065378

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

02.11.2016

73 Titular/es:

**TORAY FINE CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
3-1, Kanda-Sudacho 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 101-0041, JP**

72 Inventor/es:

**ISHIKAWA, MICHIYA;
KATO, HIDETOSHI;
NAKATANI, JIRO;
ARAI, ATSUHITO;
SAKATA, HIROAKI y
TAIKO, HIROSHI**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 588 396 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

Compuesto epoxi de pureza elevada y procedimiento para la producción del mismo

5 SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un compuesto epoxi de pureza elevada con utilidad industrial, N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter, y a la utilización del N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter para materiales reforzados con fibra.

10

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Los compuestos epoxi son compuestos ampliamente utilizados en los sectores de la química orgánica y la química de los polímeros. Los compuestos son útiles en una variedad de sectores para aplicaciones industriales, tales como productos de química fina, materias primas de fármacos, productos agroquímicos y resinas, además de materiales de información electrónica y materiales ópticos.

15

Además, cuando los compuestos epoxi multifuncionales se curan con diversos endurecedores, los productos curados de esta manera tienen, generalmente, características mecánicas, resistencia al agua, resistencia química, resistencia térmica y características eléctricas excelentes y se utilizan en un amplio rango de sectores, tales como adhesivos, pinturas, laminados, materiales compuestos, y similares. En particular, los compuestos epoxi de tipo glicidilamina tienen viscosidad baja y resistencia térmica excelente y, por consiguiente, aumenta la utilización de los mismos para materiales compuestos y materiales electrónicos. En particular, los N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éteres son materias primas útiles para las resinas epoxi como materiales compuestos reforzados con fibras (véase, por ejemplo, los documentos de patente 1, 2). Se requiere que los compuestos epoxi que comprenden principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-diaminodifenil éteres tengan una pureza elevada para mejorar el rendimiento de los materiales compuestos reforzados con fibra y también que tengan una viscosidad baja para una capacidad de procesamiento de moldeo adecuada.

20

25

30

De forma convencional, como procedimiento de producción de un compuesto epoxi de tipo glicidilamina, se ha propuesto un procedimiento en el cual se hace reaccionar una diamina con una epihalohidrina a una temperatura de reacción inferior a 60°C en presencia de 0,5 a 15 moles de agua en relación a 1 mol de la diamina de materia prima (documento de patente 3). Además, como procedimiento para la producción de N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenil éter, se ha propuesto un procedimiento en el que se hace reaccionar 4,4'-diaminodifenil éter con epiclorhidrina a una temperatura de reacción de 60°C durante un periodo de reacción de 12 horas en un disolvente de N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida, que son disolventes polares apróticos con un punto de ebullición elevado (véase, por ejemplo, los documentos no de patente 1, 2). Sin embargo, si este procedimiento de producción se utiliza para N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter, el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter resultante contiene una gran cantidad de impurezas y tiene una viscosidad elevada. Esto se atribuye a una gran diferencia entre la reactividad del grupo amino en la posición 3 de la materia prima 3,4'-diaminodifenil éter y la reactividad del grupo amino en la posición 4 del 4,4'-diaminodifenil éter.

35

40

Además, como procedimiento para la producción de N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter se indica que el 3,4'-diaminodifenil éter se hace reaccionar con epiclorhidrina en una mezcla de disolventes de benceno y ácido acético a una temperatura de reacción de 60°C durante 14 horas (documento no de patente 4). Sin embargo, en este procedimiento de fabricación, cuando reacciona con 3,4'-diaminodifenil éter, la epiclorhidrina reacciona simultáneamente con ácido acético. Esto ocasiona problemas en el sentido que se genera una gran cantidad de productos secundarios y el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter obtenido de esta manera tiene una viscosidad elevada.

45

50

En otras palabras, cuando se sintetiza mediante procedimientos convencionales, el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter obtenido de esta manera contiene una gran cantidad de impurezas en las formas glicidilo, triglicidilo y clorohidroxipropilo. Éstas son altamente reactivas y reaccionan con el producto objetivo N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter, provocando el problema de disminución de la calidad. Expresado de otra manera, los hidrógenos activos de las impurezas en las formas glicidilo, triglicidilo y clorohidroxipropilo reaccionan con el producto objetivo N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter e incrementan gradualmente la viscosidad. Además, el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter sintetizado mediante procedimientos convencionales contiene una gran cantidad de oligómeros generados por la reacción entre un intermedio, N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-hidroxipropil)-3,4'-diaminodifenil éter formado en el procedimiento de producción y la epiclorhidrina remanente en el sistema. Esto también provoca que la viscosidad se incremente.

55

60

En particular, cuando se utiliza como materia prima de una resina epoxi, el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter con una viscosidad elevada no se mezcla bien con el endurecedor y aditivo, que son otros componentes que constituyen la composición de resina epoxi. Esto dificulta la obtención de una composición uniforme. Además, el calentamiento para la obtención de una composición uniforme, sin embargo, da como resultado una falta de uniformidad atribuible a las impurezas mencionadas anteriormente en las formas glicidilo, triglicidilo y

65

clorohidroxipropilo. Como resultado, la resina epoxi resultante apenas tiene las propiedades físicas esperadas de la reacción entre el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter y el endurecedor.

Adicionalmente, tanto el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter de baja pureza obtenido mediante los procedimientos de producción convencionales como las impurezas comprendidas en el mismo, tienen puntos de ebullición elevados. Por consiguiente, cuando las impurezas se separan y eliminan mediante un procedimiento, tal como la purificación mediante destilación con el fin de aumentar la pureza química, la destilación debe llevarse a cabo a una temperatura elevada. Esto ocasiona un problema en el sentido que se reducen la pureza o el rendimiento durante la destilación. Tal como se ha descrito anteriormente, aún está pendiente la producción de un compuesto epoxi industrialmente utilizable de N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter de pureza elevada.

DOCUMENTO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

DOCUMENTOS DE PATENTE

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa sin examinar Kokai No. Hei 03-26750
Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa sin examinar Kokai No. Hei 04-335018
Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa examinada No. Sho 61-6828
Documento de patente 4: Publicación de patente internacional No. 97/13745

DOCUMENTOS NO DE PATENTE

Documento no de patente 1: Journal de Applied Polymer Science, Vol. 77, 2430-2436 (2000)
Documento no de patente 2: European Polymer Journal, Vol. 31, No. 4, págs. 313-320 (1995)

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCIÓN

PROBLEMA A SOLUCIONAR POR LA INVENCIÓN

Un objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para la producción de un compuesto epoxi de pureza elevada N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter y la utilización de N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter para materiales reforzados con fibras.

MEDIOS PARA SOLUCIONAR EL PROBLEMA

La presente invención da a conocer un procedimiento para la producción de un compuesto epoxi, según las reivindicaciones 1 a 7, y la utilización de N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter para materiales reforzados con fibras, según la reivindicación 8.

El procedimiento para la producción de un compuesto epoxi de elevada pureza de la presente invención se caracteriza por incluir: una etapa de reacción de adición de la reacción de 3,4'-diaminodifenil éter con epiclorhidrina en un disolvente polar prótico a una temperatura de 65 a 100°C durante 12 horas o más para formar N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-hidroxipropil)-3,4'-diaminodifenil éter; y una etapa de reacción de ciclación de la reacción de N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-hidroxipropil)-3,4'-diaminodifenil éter obtenido de esta manera con un compuesto alcalino para la deshidrocloración, mediante la cual se produce N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter, en la que el disolvente polar prótico se selecciona, como mínimo, entre alcoholes que tienen 2 o más átomos de carbono y fenol.

EFFECTOS DE LA INVENCIÓN

Según el procedimiento para la producción de un compuesto epoxi de pureza elevada de la presente invención, el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter puede tener una pureza química elevada del 85% o superior, y también tener una viscosidad a 40°C de 40 Pa·s o inferior medida utilizando un viscosímetro de tipo E.

Según el procedimiento para la producción de un compuesto epoxi de pureza elevada de la presente invención, el procedimiento de producción se divide en: una etapa de reacción de adición de la reacción de 3,4'-diaminodifenil éter con epiclorhidrina en un disolvente polar prótico a una temperatura de 65 a 100°C durante 12 horas o más para formar N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-hidroxipropil)-3,4'-diaminodifenil éter que es un producto tetrafuncional del 3-cloro-2-hidroxipropilo; y una etapa de reacción de ciclación para la deshidrocloración del producto clorohidroxipropilo obtenido de esta manera. Por consiguiente, es posible producir de forma eficiente el compuesto epoxi en el que el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter tiene una pureza química del 85% o superior y tiene una viscosidad a 40°C de 40 Pa·s o inferior medida utilizando un viscosímetro de tipo E. Además, dado que el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter tiene una pureza elevada, se puede omitir una etapa de purificación y no es necesaria ninguna etapa de purificación. En otras palabras, la etapa de purificación omitida de esta manera nunca reduce el rendimiento.

Según este procedimiento de producción, se puede producir el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter que

tiene una pureza química del 85% o superior y tiene una viscosidad a 40°C de 40 Pa·s o inferior con un viscosímetro de tipo E.

5 Además, como el disolvente polar prótico utilizado en la etapa de reacción de adición es, como mínimo, un disolvente seleccionado entre alcoholes que tienen 2 o más átomos de carbono y fenoles, se suprime la generación de productos secundarios, la pureza química del N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter se puede aumentar todavía más.

10 Además, la reacción en la etapa de reacción de ciclación se realiza, preferentemente, en presencia de una sal de amonio cuaternario y/o una sal de fosfonio cuaternario. Por consiguiente, el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter se puede producir de forma eficiente y la pureza química del mismo se puede aumentar todavía más, mientras que la viscosidad del mismo se puede reducir.

15 Además, como se utiliza preferentemente el, como mínimo, un disolvente seleccionado entre un disolvente hidrocarbonado, un disolvente hidrocarbonado halogenado, un disolvente éter y un disolvente éster, un disolvente cetona, un disolvente de compuesto de nitrógeno y un disolvente de compuesto de sulfuro además del disolvente polar prótico en la etapa de reacción de adición, se suprime la generación de productos secundarios, y se puede aumentar todavía más la pureza química del N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter, mientras que se puede reducir la viscosidad del mismo.

20 Adicionalmente, tal como se ha descrito anteriormente, el compuesto epoxi de pureza elevada producido mediante la presente invención tiene una pureza química elevada y un contenido en impurezas bajo y, por consiguiente, tiene una estabilidad térmica excelente. De este modo, incluso si la producción se realiza en reacciones a escalas superiores, se obtiene de forma estable un compuesto epoxi que tiene una pureza química del 85% o superior, y también tener una viscosidad a 40°C de 40 Pa·s o inferior medida utilizando un viscosímetro de tipo E.

MODOS PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

30 En lo sucesivo, se describirá en detalle un procedimiento para producir el compuesto epoxi de pureza elevada.

El compuesto epoxi de pureza elevada producido mediante la presente invención es N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter que tiene una pureza química del 85% o superior y una viscosidad a 40°C de 40 Pa·s o inferior medida utilizando un viscosímetro de tipo E. En el compuesto epoxi, la pureza química del N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter es del 85% o superior, preferentemente del 90 al 100% y más preferentemente del 92 al 100%. Dado que la pureza química del N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter es bastante elevada, se pueden obtener propiedades excelentes cuando el compuesto epoxi se utiliza como el agente principal de una composición de resina epoxi. Nótese que, en la presente invención, la pureza química se refiere a un contenido de N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter en el compuesto epoxi, y se analiza (el % en área por HPLC) mediante un procedimiento de cromatografía líquida de alta resolución bajo las siguientes condiciones de análisis.

40 - Columna: YMC-Pack ODS-AM303, 4,6ø×250 mm
 - Temperatura de la columna: 40°C
 - Fase móvil: solución acuosa de metanol: ácido fosfórico al 0,1% (v/v) = 60:40 (v/v)
 - Caudal = 1 ml/min
 45 - Cantidad inyectada: 3 µl
 - Detección: UV a 254 nm
 - Período de análisis: 90 minutos
 - Preparación de la muestra de análisis: se pesaron 0,02 g de una muestra y se diluyeron en aproximadamente 40 ml de éter dimetilico del etilenglicol.

50 El compuesto epoxi producido mediante la presente invención tiene una viscosidad baja a 40°C de 40 Pa·s o inferior medida utilizando un viscosímetro de tipo E. Esto puede aportar propiedades de manipulación y capacidad de procesamiento en el moldeo favorables de la composición de resina epoxi antes del curado. La viscosidad del compuesto epoxi producido mediante la presente invención es una viscosidad a 40°C medida utilizando un viscosímetro de tipo E y es, preferentemente, de 35 Pa·s o inferior. La viscosidad del compuesto epoxi dentro de un intervalo de este tipo puede hacer que la composición de resina epoxi que contiene el mismo sea fácilmente una composición uniforme y también puede aportar propiedades de manipulación y capacidad de procesamiento en el moldeo favorables de la composición de resina epoxi. Además, tal como se ha descrito anteriormente, el compuesto epoxi tiene una pureza química elevada y un contenido en impurezas bajo y, por consiguiente, tiene una estabilidad en almacenamiento excelente y la viscosidad raramente aumenta con el tiempo. Nótese que, en la presente invención, la viscosidad del compuesto epoxi se mide utilizando un viscosímetro de tipo E con el siguiente procedimiento.

60 - Viscosímetro: RE80U (fabricado por Toki Sangyo Co., Ltd.), código del rotor No.1
 - Temperatura: 40°C
 65 - Velocidad de rotación: 1 rpm

El procedimiento para producir un compuesto epoxi de pureza elevada de la presente invención se lleva a cabo en dos etapas: una etapa de reacción de adición de la reacción de 3,4'-diaminodifenil éter con epiclorhidrina en un disolvente polar prótico a una temperatura de 65 a 100°C durante 12 horas o más para formar N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-hidroxiopropil)-3,4'-diaminodifenil éter; y una etapa de reacción de ciclación de la reacción del N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter obtenido en la etapa de reacción de adición con un compuesto alcalino para la deshidrocloración, teniendo lugar la reacción de ciclación después de completarse la etapa de reacción de adición.

Específicamente, en la etapa de reacción de adición, se añaden cuatro moléculas de epiclorhidrina a una molécula de 3,4'-diaminodifenil éter en el disolvente polar prótico, y de esta forma se produce el N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-hidroxiopropil)-3,4'-diaminodifenil éter. En la etapa de reacción de ciclación posterior a la misma, el N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-hidroxiopropil)-3,4'-diaminodifenil éter se deshidroclora por el compuesto alcalino, y de esta forma se produce una forma epoxi tetrafuncional, el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter.

En la reacción de adición de la presente invención, la cantidad de epiclorhidrina utilizada es, preferentemente, de 5 a 40 veces en moles, más preferentemente, de 8 a 20 veces en moles, relativa a un mol de 3,4'-diaminodifenil éter. Si la cantidad de epiclorhidrina utilizada es inferior a 5 veces en moles, se incrementan las impurezas, tales como formas diglicídilo, triglicídilo y oligoméricas, y la pureza y rendimiento del N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-hidroxiopropil)-3,4'-diaminodifenil éter objetivo en la etapa de reacción de adición se reducen. Al mismo tiempo, si la cantidad de epiclorhidrina utilizada supera las 40 veces en moles, se requiere una gran cantidad de energía para separar el objetivo del líquido de reacción que contiene epiclorhidrina sin reaccionar, después de la etapa de reacción de adición y también se genera una cantidad superior de desperdicios. De este modo, dicha cantidad es económicamente desventajosa.

En la etapa de reacción de adición, el disolvente polar prótico se utiliza como disolvente de reacción. En los procedimientos de producción convencionales dados a conocer en los documentos no de patente 1, 2, los disolventes apróticos polares, tales como N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida se utilizan como disolvente de la reacción. Sin embargo, la utilización de dichos disolvente polares apróticos es probable que cause una reacción de adición de la epiclorhidrina a un grupo hidroxilo de un producto clorohidroxiopropilo formado de esta forma. Por el contrario, en el caso en el que el disolvente polar prótico se utilice como disolvente de reacción, la reacción entre un producto clorohidroxiopropilo y epiclorhidrina se puede suprimir. Esto suprime la generación de impurezas y puede aumentar la pureza química a la vez que se reduce la viscosidad.

El disolvente polar prótico es, como mínimo, un disolvente seleccionado entre alcoholes que tienen 2 o más átomos de carbono y fenoles. Nótese que el disolvente polar prótico utilizado en la presente invención no contiene un ácido carboxílico. Si el disolvente polar prótico contiene un ácido carboxílico aparecen problemas: tiene lugar una reacción secundaria entre el ácido carboxílico y la epiclorhidrina, se generan una gran cantidad de productos secundarios, la pureza se reduce y la viscosidad aumenta. En el presente documento, entre los ejemplos de ácido carboxílico se incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido salicílico y similares.

Entre los alcoholes se incluyen alcoholes monofuncionales y alcoholes polihídricos. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen alcoholes primarios, tales como etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-hexanol; alcoholes secundarios, tales como isopropanol, 2-butanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-hexanol, ciclohexanol, 2-heptanol y 3-heptanol; terc-butanol, terc-pentanol, etilenglicol, éter monometílico del etilenglicol, éter monoetílico del etilenglicol, éter mono-n-propílico del etilenglicol, éter mono-n-butílico del etilenglicol, éter monofenílico del etilenglicol, dietilenglicol, éter monometílico del dietilenglicol, éter monoetílico del dietilenglicol, éter mono-n-propílico del dietilenglicol, éter mono-n-butílico del dietilenglicol, trietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter mono-n-butílico de trietilenglicol, propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, éter mono-n-propílico de propilenglicol, éter mono-n-butílico de propilenglicol, éter monofenílico de propilenglicol, dipropilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monoetílico de dipropilenglicol, éter mono-n-propílico de dipropilenglicol, éter mono-n-butílico de dipropilenglicol, tripropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, éter mono-n-butílico de tripropilenglicol y similares. Por encima de todos, pueden utilizarse los alcoholes que tienen 2 o más átomos de carbono, los cuales puede suprimir la reacción entre el producto clorohidroxiopropilo y la epiclorhidrina al tiempo que no inhiben la reacción de la epiclorhidrina a 3,4'-diaminodifenil éter. Entre los ejemplos de alcoholes que tienen 2 o más átomos de carbono se incluyen etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, terc-butanol y terc-pentanol.

Entre los ejemplos de fenoles se incluyen fenol, cresol, o-cresol, m-cresol, p-cresol y xilenol. El disolvente polar prótico utilizado en la etapa de reacción de adición se puede utilizar solo o en combinación con dos o más tipos.

La cantidad del disolvente polar prótico utilizado es, preferentemente, de 0,05 a 40 veces en peso, más preferentemente, de 0,1 a 20 veces en peso, de 3,4'-diaminodifenil éter. Cuando la cantidad del disolvente polar prótico utilizado se encuentra dentro de dicho intervalo, se puede suprimir la reacción entre el producto clorohidroxiopropilo y la epiclorhidrina.

En la etapa de reacción de adición de la presente invención, también puede estar presente un disolvente diferente al disolvente polar prótico, siempre que la reacción entre el 3,4'-diaminodifenil éter y la epíclorhidrina no se inhiba. Entre los ejemplos de disolvente diferente al disolvente polar prótico se incluyen un disolvente hidrocarbonado, un disolvente hidrocarbonado halogenado, un disolvente éter, un disolvente éster, un disolvente cetona, un disolvente de compuesto de nitrógeno y un disolvente de compuesto de sulfuro.

Entre los ejemplos de disolvente hidrocarbonado se incluyen hexano, 2-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, heptano, octano, isooctano, nonano, trimetilhexano, decano, dodecano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno, mesitileno, ciclohexilbenceno, dietilbenceno, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, y similares. Por encima de todos, es preferente tolueno.

Entre los ejemplos del disolvente hidrocarbonado halogenado se incluyen cloruro de metilo, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloruro de etilo, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,1,2-tetracloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano, hexacloroetano, cloruro de propilo, cloruro de isopropilo, 1,2-dicloropropano, 1,2,3-tricloropropano, cloruro de butilo, cloruro de sec-butilo, cloruro de isobutilo, cloruro de terc-butilo, 1-cloropentano, clorobenceno, o-diclorobenceno, m-diclorobenceno, p-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, o-clorotolueno, p-clorotolueno, 1-cloronaftaleno, naftaleno clorado, bromuro de metilo, bromoformo, bromuro de etilo, 1,2-dibromoetano, 1,1,2,2-tetrabromoetano, bromuro de propilo, bromuro de isopropilo, bromobenceno, o-dibromobenceno, 1-bromonaftaleno, fluorobenceno, benzotrifluoruro, hexafluorobenceno, clorobromometano, triclorofluorometano, 1-bromo-2-cloroetano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2,2-tetracloro-1,2-difluoroetano, y similares.

Entre los ejemplos del disolvente éter se incluyen diisopropil éter, dibutil éter, dihexil éter, anisol, fenetol, difenil éter, dioxano, trioxano, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, éter dibutílico del etilenglicol, éter dimetilico del dietilenglicol, éter dietílico del dietilenglicol, éter dibutílico del dietilenglicol, y similares.

Entre los ejemplos del disolvente éster se incluyen formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de propilo, formiato de butilo, formiato de isobutilo, formiato de pentilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, acetato de sec-butilo, acetato de pentilo, acetato de isopentilo, acetato de 3-metoxibutilo, acetato de sec-hexilo, acetato de 2-etilbutilo, acetato de 2-etilhexilo, acetato de ciclohexilo, acetato de bencilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de butilo, propionato de isopentilo, éster de ácido butírico, éster de ácido isobutírico, éster de ácido isovalérico, éster de ácido esteárico, éster de ácido benzoico, monoacetato del etilenglicol, diacetato de etileno, éster del etilenglicol, carbonato de dietilo, y similares.

Entre los ejemplos de disolvente cetona se incluyen acetona, 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, metil isobutil cetona, 2-heptanona, 4-heptanona, diisobutil cetona, acetoniacetona, ciclohexanona, metilciclohexanona y acetofenona.

Entre los ejemplos de disolvente de compuesto de nitrógeno se incluyen nitrometano, nitroetano, 1-nitropropano, 2-nitropropano, nitrobenzeno, acetonitrilo, propionitrilo, succinonitrilo, butironitrilo, isobutironitrilo, valerionitrilo, benzonitrilo, α -tolunitrilo, piridina, α -picolina, β -picolina, γ -picolina, 2,4-lutidina, 2,6-lutidina, quinolina, isoquinolina, N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N,N-dimetilacetamida, y similares.

Entre los ejemplos de disolvente de compuesto de sulfuro se incluyen disulfuro de carbono, sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, tiofeno, tetrahidrotiofeno, dimetilsulfóxido, sulfolano, y similares.

La cantidad utilizada del disolvente diferente al disolvente polar prótico es, preferentemente, no superior a 4 veces en peso, más preferentemente, no superior a 2 veces en peso, relativo a la epíclorhidrina.

En cuanto a la secuencia y el procedimiento para introducir las materias primas, se puede añadir una solución que contiene epíclorhidrina y el disolvente polar prótico al 3,4'-diaminodifenil éter. De forma alternativa, se puede añadir epíclorhidrina o la solución que contiene epíclorhidrina y el disolvente polar prótico a una solución que contiene el 3,4'-diaminodifenil éter y el disolvente polar prótico. A la inversa, se puede añadir la solución que contiene el 3,4'-diaminodifenil éter y el disolvente polar prótico a la epíclorhidrina. De forma alternativa, se puede añadir 3,4'-diaminodifenil éter o una solución que contiene 3,4'-diaminodifenil éter y un alcohol a la solución que contiene epíclorhidrina y el disolvente polar prótico.

Además, la temperatura de reacción en la etapa de reacción de adición es de 65 a 100°C, preferentemente de 70 a 90°C. Si la temperatura de reacción es inferior a 65°C, se tarda un tiempo en completar la reacción. De este modo, una temperatura de este tipo es desventajosa a nivel económico. Si la temperatura de reacción supera los 100°C, el N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-hidroxipropil)-3,4'-diaminodifenil éter reacciona con epíclorhidrina en el sistema debido al calor excesivo, y por lo tanto se incrementan las impurezas, tales como la forma oligomérica. Por consiguiente, la pureza del producto se reduce, a la vez que aumenta la viscosidad.

El período de reacción de la reacción de adición en la presente invención es, bajo agitación después de que la

adición de las materias primas se ha terminado, de 12 horas o más, preferentemente de 12 a 100 horas, y más preferentemente de 12 a 50 horas. Si el período de reacción de la reacción de adición es inferior a 12 horas, la reacción para formar el producto tetrafuncional de 3-cloro-2-hidroxiopropilo se lleva a cabo de forma incompleta y se incrementa un contenido en impurezas de diglicidilo y triglicidilo después de la producción. Como resultado, la estabilidad en almacenamiento se deteriora significativamente. Si el período de reacción de la reacción de adición es de 100 horas o más, el N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-hidroxiopropil)-3,4'-diaminodifenil éter reacciona con la epiclorhidrina en el sistema. Esto incrementa las impurezas, tales como la forma oligomérica y disminuye la pureza del producto, a la vez que aumenta la viscosidad.

En la presente invención, el tiempo en el que la cantidad remanente de la forma tri(clorhidrina) se vuelve mínima indica que la reacción en la etapa de reacción de adición se ha completado. Además, después de que la etapa de reacción de adición se haya completado, y antes de que empiece la etapa de reacción de ciclación, como mínimo, una parte del disolvente polar prótico y la epiclorhidrina en la etapa de reacción de adición debería eliminarse mediante un procedimiento utilizado habitualmente, tal como destilación y el líquido de reacción debería concentrarse. La eliminación del disolvente polar prótico y la epiclorhidrina ayuda a aumentar la eficacia del lavado con agua y la eliminación de una sal generada por la deshidrocloración de una solución de reacción después de haberse completado la etapa de reacción de ciclación, tal como se describirá a continuación. Además, como mínimo, la parte del disolvente polar prótico y la epiclorhidrina que se destilan pueden reciclarse en la reacción de adición.

En la etapa de reacción de ciclación de la presente invención, el N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-hidroxiopropil)-3,4'-diaminodifenil éter se hace reaccionar con un compuesto alcalino para la deshidrocloración.

Entre los ejemplos del compuesto alcalino se incluyen hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, hidrógeno carbonato de litio, hidrógeno carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de potasio, hidruro de litio, hidruro de sodio, hidruro de potasio, metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de sodio, etóxido de potasio, n-propóxido de sodio, n-propóxido de potasio, isopropóxido de sodio, isopropóxido de potasio, n-butóxido de sodio, n-butóxido de potasio, terc-butóxido de sodio, terc-butóxido de potasio, terc-amilato de sodio, terc-amilato de potasio, n-hexilato de sodio, n-hexilato de potasio, hidróxido de tetrametilamonio, y similares. Por encima de todos, el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio se utilizan preferentemente. Estos compuestos alcalinos se pueden introducir directamente o se pueden añadir gota a gota en forma de una solución acuosa o alcohólica.

La cantidad de compuesto alcalino utilizada es, preferentemente, de 4 a 16 veces en moles, más preferentemente, de 5 a 12 veces en moles, relativa a un mol de 3,4'-diaminodifenil éter. Si la cantidad del compuesto alcalino utilizada es inferior a 4 veces en moles, la pureza y el rendimiento del N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter se reducen. A su vez, si la cantidad del compuesto alcalino utilizada supera las 16 veces en moles, se requiere una gran cantidad de energía para separar el objetivo del líquido de reacción después de la etapa de reacción de ciclación, y también se genera una cantidad mayor de desperdicios. De este modo, una cantidad de este tipo es desventajosa a nivel económico.

La reacción de ciclación en la presente invención se lleva a cabo, preferentemente, en presencia simultánea de una sal de amonio cuaternario y/o a sal de fosfonio cuaternario. La adición y presencia simultánea de estas sales promueve la reacción de ciclación del grupo glicidilo del grupo 3-cloro-2-hidroxiopropilo, mejorando el rendimiento del compuesto epoxi.

Entre los ejemplos de la sal de amonio cuaternario utilizada en la presente invención se incluyen bromuros, cloruros, yoduros, hidrógeno sulfatos, hidróxidos, y similares de tetrametil amonio, trimetil-etil amonio, dimetil dietil amonio, trietil-metil amonio, tripropil-metil amonio, tributil-metil amonio, trioctil-metil amonio, tetraetil amonio, trimetil-propil amonio, trimetil fenil amonio, bencil trimetil amonio, bencil trietil amonio, dialil dimetil amonio, n-octil trimetil amonio, estearil trimetil amonio, cetil dimetil etil amonio, tetrapropil amonio, tetra n-butil amonio, β -metilcolina, tetra-n-butil amonio, fenil trimetil amonio, y similares. Son particularmente preferentes los bromuros, cloruros, hidrógeno sulfatos, e hidróxidos de trioctil-metil amonio, tetraetil amonio, bencil trimetil amonio, bencil trietil amonio, y tetra n-butil amonio.

Entre los ejemplos adicionales de la sal de fosfonio cuaternario utilizada en la presente invención se incluyen bromuros, cloruros, yoduros, hidrógeno sulfatos, hidróxidos, y similares de tetrametilfosfonio, trimetil-etilfosfonio, dimetildietilfosfonio, trietil-metilfosfonio, tripropil-metilfosfonio, tributil-metilfosfonio, trioctil-metilfosfonio, tetraetilfosfonio, trimetil-propilfosfonio, trimetilfenilfosfonio, benciltrimetilfosfonio, dialildimetilfosfonio, n-octiltrimetilfosfonio, esteariltrimetilfosfonio, cetildimetilfosfonio, tetrapropilfosfonio, tetra n-butilfosfonio, tetra-n-butilfosfonio, feniltrimetilfosfonio, metiltrifenilfosfonio, etiltrifenilfosfonio, tetrafenilfosfonio, y similares.

La cantidad de la sal de amonio cuaternario y/o la sal de fosfonio cuaternario añadida puede ser la cantidad del catalizador y, preferentemente, de 0,001 a 0,5 veces en moles, más preferentemente, de 0,01 a 0,1 veces en moles, de 3,4'-diaminodifenil éter. Cuando la cantidad de la sal de amonio cuaternario y la sal de fosfonio cuaternario añadida se encuentra dentro de dicho intervalo, se promueve la reacción de ciclación del grupo glicidilo del grupo 3-

cloro-2-hidroxiopropilo y de este modo el rendimiento y la pureza química se pueden aumentar.

La temperatura de reacción en la etapa de reacción de ciclación es, preferentemente, de 0 a 90°C, más preferentemente, de 20 a 60°C. Además, el periodo de reacción de la etapa de reacción de ciclación es, después de que la adición del compuesto alcalino se ha completado, preferentemente, de 0,5 a 10 horas, más preferentemente de 1 a 6 horas.

Como disolvente en la etapa de reacción de ciclación se utiliza, preferentemente, cualquiera seleccionado entre un disolvente alcohólico, un disolvente hidrocarbonado, un disolvente éter y un disolvente éster.

Entre los ejemplos del disolvente alcohólico en la etapa de reacción de ciclación se incluyen alcoholes primarios, tales como metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-hexanol; alcoholes secundarios, tales como isopropanol, 2-butanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-hexanol, ciclohexanol, 2-heptanol y 3-heptanol; terc-butanol, terc-pentanol, etilenglicol, éter monometílico del etilenglicol, éter monoetílico del etilenglicol, éter mono-n-propílico del etilenglicol, éter mono-n-butílico del etilenglicol, éter monofenílico del etilenglicol, dietilenglicol, éter monometílico del dietilenglicol, éter mono-n-propílico del dietilenglicol, éter mono-n-butílico del dietilenglicol, trietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter mono-n-butílico de trietilenglicol, propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, éter mono-n-propílico de propilenglicol, éter mono-n-butílico de propilenglicol, éter monofenílico de propilenglicol, dipropilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monoetílico de dipropilenglicol, éter mono-n-propílico de dipropilenglicol, éter mono-n-butílico de dipropilenglicol, tripropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, éter mono-n-butílico de tripropilenglicol.

Entre los ejemplos del disolvente hidrocarbonado se incluyen hexano, 2-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, heptano, octano, isooctano, nonano, trimetilhexano, decano, dodecano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno, mesitileno, ciclohexilbenceno, dietilbenceno, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, y similares.

Además, entre los ejemplos del disolvente éter se incluyen diisopropil éter, dibutil éter, dihexil éter, anisol, fenetol, difenil éter, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, éter dibutílico del etilenglicol, éter dimetílico del dietilenglicol, éter dietílico del dietilenglicol, éter dibutílico del etilenglicol, y similares.

De forma adicional, entre los ejemplos del disolvente éster se incluyen acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, y similares.

Por encima de todos, los disolventes utilizados preferentemente en la etapa de reacción de ciclación son metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, isopropanol, 2-butanol, terc-butanol, ciclohexano, tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno, mesitileno y dietilbenceno.

La cantidad de disolvente utilizada en la etapa de reacción de ciclación es, preferentemente, de 1 a 20 veces en peso, más preferentemente de 2 a 10 veces en peso, de 3,4'-diaminodifenil éter. Cuando la cantidad de disolvente utilizada en la etapa de reacción de ciclación se encuentra dentro de dicho intervalo, la viscosidad del líquido de reacción se reduce, haciendo que el estado de la mezcla sea favorable; de este modo, la reacción tiene lugar de forma rápida.

La solución de reacción obtenida en la etapa de reacción de ciclación mencionada anteriormente contiene N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter, una sal generada por la deshidrocloración, y el disolvente. La solución de reacción tiene un contenido bajo de impurezas, tales como formas diglicídilo, triglicídilo y clorohidroxiopropilo. De este modo, mediante la eliminación solo de la sal y el disolvente del líquido de reacción, se puede obtener N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter con una pureza química elevada y una viscosidad baja.

La sal generada por la deshidrocloración se puede disolver y eliminar mediante el lavado con agua. Además, el disolvente se puede eliminar separando y eliminando una capa acuosa del líquido de reacción lavado y sometiendo una capa oleosa resultante a destilación mediante el calentamiento a presión reducida.

El N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter de pureza elevada obtenido de esta manera se utiliza, preferentemente, en una variedad de aplicaciones industriales, tales como productos de química fina, materias primas de fármacos y productos agroquímicos, material de sellado de componentes eléctricos y electrónicos, materiales de información electrónica, materiales ópticos, materiales de aislamiento, adhesivos y materias primas de resinas que forman, por ejemplo, materiales compuestos con fibras de vidrio, fibras de carbono y similares. Por encima de todas, las aplicaciones preferentes son un material de sellado de componentes eléctricos y electrónicos, materiales de aislamiento, adhesivos y materiales compuestos con fibras de vidrio, fibras de carbono y similares.

Un producto curado de resina epoxi altamente funcional que tiene una resistencia elevada, elasticidad elevada, capacidad de adherencia elevada, dureza elevada, resistencia térmica, resistencia a la intemperie, resistencia a los disolventes, resistencia al impacto y similares puede obtenerse impregnando una fibra de vidrio, una fibra de carbono o similares con una composición de resina que contiene el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter de

elevada pureza de la presente invención con una resina epoxi ordinaria, seguido del curado con una amina. Estos productos curados son productos curados que tienen unas propiedades mecánicas y unas propiedades eléctricas elevadas y también tienen una durabilidad y fiabilidad elevadas.

- 5 El N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter de elevada pureza obtenido según la presente invención tiene una pureza química elevada del 85% o superior, una viscosidad baja a 40°C de 40 Pa·s o inferior, y un contenido bajo de impurezas, tales como formas diglicidilo, triglicidilo y clorhidroxipropilo y, por consiguiente, tiene una estabilidad en almacenamiento excelente. Un producto que utiliza este compuesto tiene una durabilidad y fiabilidad excelentes.

10 EJEMPLOS

En lo sucesivo, se proporcionará una descripción específicamente basándose en ejemplos. Sin embargo, la presente invención no está limitada solo a los ejemplos. Nótese que, en los ejemplos y ejemplos comparativos, a continuación, la expresión "oo veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter" significa que cada cantidad de aditivo es oo veces en peso respecto a 3,4'-diaminodifenil éter.

Ejemplo 1

20 En un matraz de cuatro bocas equipado con un termómetro, un condensador y un agitador, se introdujeron 1.500 g (16,2 mol) de epiclorhidrina y 675 g (2,5 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de 2-propanol, a los cuales se añadieron 270 g (1,35 mol) de 3,4'-diaminodifenil éter. Esta mezcla líquida se agitó a una temperatura de 80°C durante 21 horas para llevar a cabo la reacción de adición. A partir de la solución de la reacción de adición, una parte, 1.178 g, de 2-propanol y epiclorhidrina remanente se eliminaron mediante destilación a presión reducida. Al concentrado resultante se añadieron 540 g (2,0 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de tolueno y 13,8 g (0,041 mol) de hidrógeno sulfato de tetrabutilamonio que servía como catalizador de una reacción de ciclación. Posteriormente, se añadieron gota a gota 675 g (8,1 mol) de hidróxido de sodio al 48% a una temperatura de 30°C durante 30 minutos. Con agitación adicional a una temperatura de 30°C durante 4 horas para la maduración, se llevó a cabo la reacción de ciclación. Después de completarse la reacción de ciclación, una sal generada de esta manera se disolvió en 810 g (3,0 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de agua, y se separaron una capa acuosa y una capa oleosa. La capa oleosa se lavó adicionalmente con 810 g (3,0 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de agua, y se separaron una capa acuosa y una capa oleosa. Después de eliminar el tolueno y la epiclorhidrina por destilación a presión reducida, se obtuvo un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter. El rendimiento de este compuesto epoxi fue de 573 g (100% del rendimiento teórico). Además, la pureza química del compuesto epoxi medida mediante el procedimiento anterior utilizando cromatografía líquida de alta resolución (en lo sucesivo, se hará referencia como "HPLC") fue del 87% (% área de HPLC). Además, el peso equivalente epoxi fue de 122 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C utilizando un viscosímetro de tipo E fue de 36 Pa·s.

Ejemplo 2

40 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que el 2-propanol del ejemplo 1 se cambió por 675 g (2,5 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de etanol. De este modo, se obtuvieron 575 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (100% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 87% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 123 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 35 Pa·s.

Ejemplo 3

50 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que la cantidad de 2-propanol que servía como disolvente de la reacción de adición se cambió de los 675 g en el ejemplo 1 a 1.080 g (4,0 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter), que el período de reacción se cambió de 21 horas a 25 horas, y que la cantidad de 2-propanol y la epiclorhidrina remanente eliminados por destilación de la solución de reacción de adición se cambió a 1.620 g. De este modo, se obtuvieron 565 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (99% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 91% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 119 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 29 Pa·s.

Ejemplo 4

60 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que el período de reacción de la reacción de adición se cambió de 21 horas en el ejemplo 1 a 15 horas. De este modo, se obtuvieron 568 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (99% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 86% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 126 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 39 Pa·s.

Ejemplo 5

5 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que la temperatura de reacción de la
 reacción de adición se cambió de 80°C en el ejemplo 1 a 70°C, que el período de reacción se cambió de 21 horas a
 28 horas. De este modo, se obtuvieron 569 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-
 tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (99% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi
 medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 93% (% de área de HPLC). El
 10 peso equivalente epoxi fue de 119 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 29
 Pa·s.

Ejemplo 6

15 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 3, excepto en que la temperatura de reacción de la
 reacción de adición se cambió de 80°C en el ejemplo 3 a 70°C, y que el período de reacción se cambió de 25 horas
 a 35 horas. De este modo, se obtuvieron 567 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-
 tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (99% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi
 medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 92% (% de área de HPLC). El
 20 peso equivalente epoxi fue de 119 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 27
 Pa·s.

Ejemplo 7

25 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que el catalizador de la reacción de
 ciclación se cambió de 13,8 g (0,041 mol) de hidrógeno sulfato de tetrabutilamonio en el ejemplo 1 a 15,2 g (0,041
 mol) de bromuro de etiltrifenilfosfonio. De este modo, se obtuvieron 576 g de un líquido marrón viscoso que contenía
 principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (101% del rendimiento teórico). La pureza química de
 este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 87%
 (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 123 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un
 30 viscosímetro de tipo E fue de 36 Pa·s.

Ejemplo 8

35 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que no se utilizó ningún catalizador para la
 reacción de ciclación, y que el disolvente de la reacción de ciclación se cambió de tolueno en el ejemplo 1 a 540 g
 (2,0 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de 2-propanol. De este modo, se obtuvieron 567 g de un líquido marrón
 viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (99% del rendimiento teórico). La
 pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando
 HPLC fue del 86% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 124 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C
 40 mediante un viscosímetro de tipo E fue de 37 Pa·s.

Ejemplo 9

45 En un recipiente de reacción de 500 litros equipado con un termómetro, un condensador y un agitador, se
 introdujeron 250 kg (2,7 kmol) de epiclorhidrina y 180 kg (4,0 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de 2-propanol, a
 los cuales se añadieron 45 kg (0,225 kmol) de 3,4'-diaminodifenil éter. Esta mezcla líquida se agitó a una
 temperatura de 80°C durante 25 horas para llevar a cabo una reacción de adición. A partir de la solución de la
 reacción de adición, se eliminó por destilación a presión reducida una parte, 269 kg, de 2-propanol y la epiclorhidrina
 50 remanente. Al concentrado se añadieron 90 kg (2,0 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de tolueno y 2,3 kg (6,8
 kmol) de hidrógeno sulfato de tetrabutilamonio que servía como catalizador de una reacción de ciclación.
 Posteriormente, se añadieron gota a gota 112 kg (1,34 kmol) de una solución acuosa al 48% de hidróxido de sodio a
 una temperatura de 30°C durante 1 hora. A continuación, se llevó a cabo la reacción de ciclación con agitación
 adicional a una temperatura de 30°C durante 4 horas. Después de completarse la reacción de ciclación, una sal
 generada de este modo se disolvió en 135 kg (3,0 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de agua, y se separaron
 55 una capa acuosa y una capa oleosa. La capa oleosa se lavó adicionalmente con 135 kg (3,0 veces en peso/3,4'-
 diaminodifenil éter) de agua, y se separaron una capa acuosa y una capa oleosa. Después de eliminar tolueno y
 epiclorhidrina de la capa oleosa mediante destilación a presión reducida, se obtuvo un líquido marrón viscoso que
 contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter. El rendimiento de este compuesto epoxi fue 94
 kg (98% del rendimiento teórico). Además, la pureza química del compuesto epoxi medida mediante el
 60 procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 90% (% de área de HPLC). El peso equivalente
 epoxi fue de 121 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 29 Pa·s.

Ejemplo de referencia 10

65 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que el disolvente de la reacción de adición
 se cambió de 675 g de 2-propanol en el ejemplo 1 a 67,5 g (0,25 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de agua. De

este modo, se obtuvieron 540 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (94% del rendimiento teórico) . La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 85% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 124 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 39 Pa·s.

5

Ejemplo de referencia 11

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 10, excepto en que el disolvente de la reacción de adición se cambió de 67,5 g de agua en el ejemplo 10 a una mezcla de disolventes que incluía 675 g (2,5 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de tolueno y 67,5 g (0,25 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de agua. De este modo, se obtuvieron 572 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (100% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 90% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 118 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 28 Pa·s.

10

15

Ejemplo comparativo 1

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que el disolvente de la reacción de adición se cambió de 2-propanol en el ejemplo 1 a 675 g (2,5 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de N,N-dimetilformamida. De este modo, se obtuvieron 491 g de un líquido marrón viscoso (86% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi se midió mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC, y el N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter tuvo una pureza del 27% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 419 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C utilizando el viscosímetro de tipo E superó los 100 Pa·s y no fue medible.

20

25

Ejemplo comparativo 2

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que el disolvente de la reacción de adición se cambió de 2-propanol en el ejemplo 1 a 675 g (2,5 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de 1,4-dioxano. De este modo, se obtuvieron 544 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (95% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 70% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 125 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 48 Pa·s.

30

35

Ejemplo comparativo 3

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que el disolvente de la reacción de adición se cambió de 2-propanol en el ejemplo 1 a 675 g (2,5 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de acetato de etilo. De este modo, se obtuvieron 561 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (98% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 81% (% de área de HPLC) . El peso equivalente epoxi fue de 124 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 46 Pa·s.

40

45

Ejemplo comparativo 4

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que el disolvente de la reacción de adición se cambió de 2-propanol en el ejemplo 1 a 675 g (2,5 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de 2-butanona. De este modo, se obtuvieron 569 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (99% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 76% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 134 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 53 Pa·s.

50

Ejemplo comparativo 5

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que el disolvente de la reacción de adición se cambió de 2-propanol en el ejemplo 1 a 1.080 g (4,0 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de tolueno. De este modo, se obtuvieron 560 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (98% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 78% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 125 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 45 Pa·s.

55

60

Ejemplo comparativo 6

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que no se añadió ningún disolvente de la reacción de adición, y que la cantidad de epíclorhidrina introducida se cambió de 1.500 g en el ejemplo 1 a 2.875 g (31,1 mol). De este modo, se obtuvieron 551 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-

65

tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (96% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 79% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 129 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 68 Pa·s.

5 Ejemplo comparativo 7

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que el período de reacción de la reacción de adición se cambió de 21 horas en el ejemplo 1 a 10 horas. De este modo, se obtuvieron 578 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (101% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 83% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 126 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 44 Pa·s.

15 Ejemplo comparativo 8

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que la temperatura de reacción de la reacción de adición se cambió de 80°C en el ejemplo 1 a 60°C. De este modo, se obtuvieron 544 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (95% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 75% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 119 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C mediante un viscosímetro de tipo E fue de 25 Pa·s.

25 Ejemplo comparativo 9

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 11, excepto en que el disolvente de la reacción de adición se cambió de la mezcla de disolventes que incluía 675 g de tolueno y 67,5 g de agua en el ejemplo 11 a una mezcla de disolventes que incluía 675 g de tolueno y 67,5 g (0,25 veces en peso/3,4'-diaminodifenil éter) de ácido acético. De este modo, se obtuvieron 583 g de un líquido marrón viscoso que contenía principalmente N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter (102% del rendimiento teórico). La pureza química de este compuesto epoxi medida mediante el procedimiento mencionado anteriormente utilizando HPLC fue del 75% (% de área de HPLC). El peso equivalente epoxi fue de 140 g/eq, y la viscosidad medida a 40°C utilizando el viscosímetro de tipo E superó los 100 Pa·s y no fue medible.

35 Las tablas 1 a 3 muestran las condiciones de reacción y las calidades del N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter de los ejemplos y ejemplos comparativos.

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Condiciones de la reacción de adición	Cantidad de 3,4'-diaminodifenil éter utilizada	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
	Cantidad de epíclorhidrina utilizada	12	12	12	12	12	12
	Disolvente polar prótico	IPA	Etanol	IPA	IPA	IPA	IPA
	Temperatura de reacción	2,5	2,5	4,0	2,5	2,5	4,0
Condiciones de la reacción de ciclación	Temperatura de reacción	80	80	80	80	70	70
	Período de reacción	21	21	25	15	28	35
	Especie de disolvente	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno
	Cantidad de disolvente	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Calidades del producto	Especie de catalizador	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS
	Cantidad de catalizador	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Pureza química	87	87	91	86	93	92
	Peso equivalente de epoxi	122	123	119	126	119	119
Viscosidad (tipo E, 40°C)	36	35	29	39	29	27	

En la tabla 1, veces en moles se refiere a la proporción molar relativa a 3,4'-diaminodifenil éter, y veces en peso indica una proporción en peso relativa a 3,4'-diaminodifenil éter.

Además, IPA representa 2-propanol, y TBAHS representa hidrógeno sulfato de tetrabutilamonio.

[Tabla 2]

Condiciones de la reacción de adición	Ejemplo 7		Ejemplo 8		Ejemplo 9		Ejemplo de referencia 10		Ejemplo de referencia 11		Ejemplo comparativo 1		Ejemplo comparativo 2	
	Cantidad de 3,4'-diaminodifenil éter utilizada	Moles	1,35	1,35	225	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
Condiciones de la reacción de adición	Cantidad de epiclorhidrina utilizada	Veces en moles	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	Disolvente polar práctico	Especie de disolvente	IPA	IPA	IPA	Agua	Agua	Agua	Agua	Agua	-	-	-	-
	Disolvente diferente al disolvente polar práctico	Veces en peso	2,5	2,5	4,0	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	-	-	-	-
		Especie de disolvente	-	-	-	-	-	-	-	Tolueno	Tolueno	DMF	DMF	DMF
Condiciones de la reacción de ciclación	Temperatura de reacción	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	Periodo de reacción	h	21	21	25	15	15	15	15	15	21	21	21	21
	Especie de disolvente	-	Tolueno	IPA	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno
	Cantidad de disolvente	Veces en peso	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Calidades del producto	Especie de catalizador	-	EtPh3PBr	Ninguno	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS
	Cantidad de catalizador	Veces en moles	0,03	-	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Pureza química	% de área de HPLC	87	86	90	85	85	85	85	90	27	27	27	70
	Peso equivalente de epoxi	g/eq	123	124	121	124	124	124	124	118	419	419	419	125
Viscosidad (tipo E, 40°C)	Pa·s	36	37	29	39	39	39	39	28	>100	>100	>100	48	

En la tabla 2, veces en moles indica una proporción en peso relativa a 3,4'-diaminodifenil éter, y veces en peso indica una proporción en peso relativa a 3,4'-diaminodifenil éter. Además, IPA representa 2-propanol, DMF representa N,N-dimetilformamida, TBAHS representa hidrógeno sulfato de tetrabutilamonio, y EtPh3PBr representa bromuro de etiltrifenilfosfonio.

[Tabla 3]

		Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	
Condiciones de la reacción de adición	Cantidad de 3,4'-diaminodifenil éter utilizada	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	
	Cantidad de epichlorhidrina utilizada	12	12	12	23	12	12	12	
	Disolvente polar prótico	Especie de disolvente	-	-	-	-	IPA	IPA	Ácido acético
		Veces en peso	-	-	-	-	2,5	2,5	0,25
	Disolvente diferente al disolvente polar prótico	Especie de disolvente	Acetato de etilo	2-butanona	Tolueno	-	-	-	Tolueno
		Veces en peso	2,5	2,5	4,0	-	-	-	2,5
		Temperatura de reacción	80	80	80	80	80	60	80
	Condiciones de la reacción de ciclación	Período de reacción	21	21	21	21	10	21	15
		Especie de disolvente	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno
		Cantidad de disolvente	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Especie de catalizador		TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS	TBAHS	
Cantidad de catalizador		0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	
Calidades del producto	Pureza química	81	76	78	79	83	75	75	
	Peso equivalente de epoxi	124	134	125	129	126	119	140	
	Viscosidad (tipo E, 40°C)	46	53	45	68	44	25	>100	

En la tabla 3, veces en moles indica una proporción en peso relativa a 3,4'-diaminodifenil éter, y veces en peso indica una proporción en peso relativa a 3,4'-diaminodifenil éter. Además, IPA representa 2-propanol, y TBAHS representa hidrógeno sulfato de tetrabutilamonio,

5 En las tablas 1 a 3, veces en moles en las columnas de la cantidad de epiclorhidrina utilizada y la cantidad de catalizador indica una proporción molar relativa a 3,4'-diaminodifenil éter. Además, veces en peso en las columnas del disolvente polar prótico, el disolvente diferente al disolvente polar prótico, y la cantidad de disolvente en la reacción de ciclación indica una proporción en peso relativa a 3,4'-diaminodifenil éter. Además, IPA representa 2-propanol, DMF representa N,N-dimetilformamida, TBAHS representa hidrógeno sulfato de tetrabutilamonio, y EtPh3PBr representa bromuro de etiltrifenilfosfonio.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un compuesto epoxi que comprende:
5 una etapa de reacción de adición de la reacción de 3,4'-diaminodifenil éter con epíclorhidrina en un disolvente polar
prótico a una temperatura de 65 a 100°C durante 12 horas o más para formar N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-
hidroxipropil)-3,4'-diaminodifenil éter; y
una etapa de reacción de ciclación de la reacción de N,N,N',N'-tetrakis(3-cloro-2-hidroxipropil)-3,4'-diaminodifenil
éter con un compuesto alcalino para la deshidrocloración, mediante la cual se produce N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-
10 diaminodifenil éter,
en el que el disolvente polar prótico es, como mínimo, un disolvente seleccionado entre alcoholes que tienen 2 o
más átomos de carbono y fenoles.
2. Procedimiento para la producción de un compuesto epoxi, según la reivindicación 1, en el que el N,N,N',N'-
15 tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter que tiene una pureza química del 85% o superior, en el que la pureza química se
refiere a un contenido de N,N,N',N'-tetraglicidil-3,4'-diaminodifenil éter en el compuesto epoxi y se analiza en % de
área de HPLC mediante cromatografía líquida de alta resolución en el compuesto epoxi, tiene una viscosidad a 40°C
de 40 Pa·s o inferior medida utilizando un viscosímetro de tipo E.
3. Procedimiento para la producción de un compuesto epoxi, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el
20 que una cantidad del disolvente polar prótico utilizado es de 0,05 a 40 veces en peso del 3,4'-diaminodifenil éter.
4. Procedimiento para la producción de un compuesto epoxi, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el
que la etapa de reacción de ciclación se lleva a cabo en presencia de una sal de amonio cuaternario y/o una sal de
25 fosfonio cuaternario.
5. Procedimiento para la producción de un compuesto epoxi, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el
que, como mínimo, un disolvente seleccionado entre un disolvente hidrocarbonado, un disolvente hidrocarbonado
halogenado, un disolvente éter, un disolvente éster, un disolvente cetona, un disolvente de compuesto de nitrógeno
30 y un disolvente de compuesto de sulfuro se utiliza además del disolvente polar prótico en la etapa de reacción de
adición.
6. Procedimiento para la producción de un compuesto epoxi, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el
que la cantidad del disolvente utilizado en la etapa de reacción de ciclación es de 1 a 20 veces en peso de 3,4'-
35 diaminodifenil éter.
7. Procedimiento para la producción de un compuesto epoxi, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el
que la temperatura de reacción en la etapa de reacción de ciclación es de 0 a 90°C.