

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 771**

51 Int. Cl.:

C07D 407/14 (2006.01)

C08G 59/26 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2015 PCT/FR2015/051322**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15181470**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2015 E 15732778 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 3148989**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de composiciones de glicidiléteres furánicos, composiciones obtenidas y sus utilizaciones**

30 Prioridad:

28.05.2014 FR 1454847

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

17.08.2018

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)
1 rue de la Haute Loge
62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**BUFFE, CLOTHILDE y
IBERT, MATHIAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 678 771 T3

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

DESCRIPCIÓN

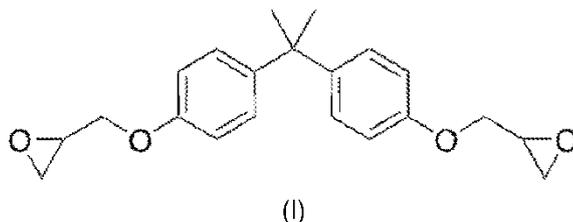
Procedimiento de fabricación de composiciones de glicidiléteres furánicos, composiciones obtenidas y sus utilizaciones

La presente invención tiene como principal objeto un procedimiento de fabricación de una composición de glicidiléteres sintetizados a partir de derivados furánicos (se hablará más simplemente a continuación en la solicitud de "glicidiléteres furánicos") de la cual una de las originalidades se basa en una destilación azeotrópica llevada a cabo a presión reducida y sin adición de catalizador. Tales productos se utilizan para fabricar resinas epoxi, con el objetivo de formar una red macromolecular tridimensional.

Con las composiciones fabricadas según la invención, la densidad de reticulación de la red aumenta, lo que permite obtener un material más resistente al mismo tiempo química y mecánicamente y que presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) más elevada, con respecto a los mismos materiales obtenidos con las composiciones de glicidiléteres furánicos sintetizados a presión atmosférica según la técnica anterior.

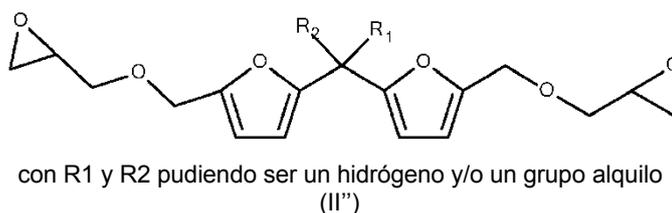
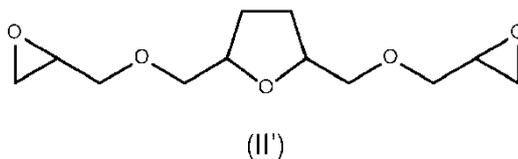
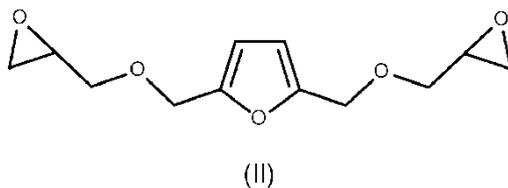
Además, las composiciones de glicidiléteres furánicos fabricados según la invención conducen a resinas que presenta una resistencia al agua mucho mejor que sus homólogas fabricadas con las composiciones de derivados furánicos sintetizadas a presión atmosférica según la técnica anterior. Las composiciones de glicidiléter furánicos así fabricadas se pueden utilizar en la fabricación de materiales compuestos, de revestimientos o también de adhesivos.

El glicidiléter de bisfenol A (BADGE o DGEBA), de fórmula (I), es un compuesto químico utilizado como agente reticulante en la fabricación de las resinas epoxi. Este producto figura en la actualidad en la lista de los cancerígenos del grupo 3 del CIRC (Centro Internacional de Búsqueda sobre el Cáncer), es decir que se trata de una sustancia clasificable en cuanto a su cancerogenicidad para el hombre.

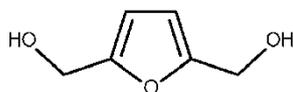


Ahora bien, el DGEBA se utiliza en particular como aditivo en los revestimientos para algunas latas de conserva. Por lo tanto, se puede encontrar DGEBA libre en el contenido de estas latas, lo que plantea numerosas cuestiones en cuanto a su cancerogenicidad ("Détermination of Bisphenol A diglycidyl ether and its hydrolysis products in canned oily foods from the Austrian market", Z. Lebensm. Unters. Forsch. A 208 (1999) p. 208-211).

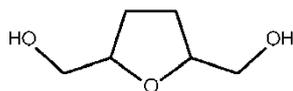
El estado de la técnica proporciona ya un cierto número de moléculas, procedentes de una "química verde" (no alienada con materias primas de fuentes petrolíferas), cuyas estructuras (fórmulas II, II' y II'' siguientes) mimetizan de muy cerca las de DGEBA.



5 Estos compuestos, que pertenecen a la clase más general de los glicidiléteres furánicos se conocen y describen, en la actualidad, ampliamente en la bibliografía, así como sus procedimientos de síntesis, que hacen intervenir, en particular, respectivamente, los dioles furánicos siguientes: el DHMF (2,5-di(hidroximetil)furano) y el DHMTHF (2,5-di(hidroxi-metil)tetrahidrofurano) cuyas estructuras se dan a continuación (fórmulas III y III').



(III)



(III')

10 El documento US 2012 220742 describe un procedimiento de síntesis en una sola etapa poniendo en contacto un derivado furánico con epiclorhidrina. La reacción tiene lugar a presión atmosférica, a una temperatura próxima a 50°C, con utilización de un catalizador de transferencia de fase y en presencia de un sistema disolvente bifásico THF/agua. El derivado epoxi se recupera entonces por extracción líquido-líquido agua/acetato de etilo y después por purificación sobre columna.

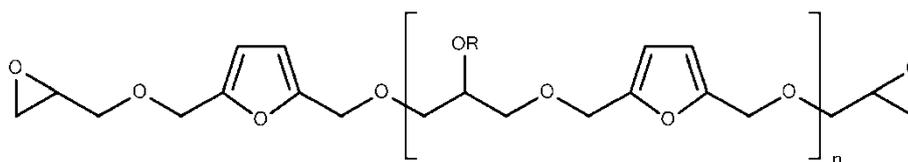
15 El documento US 3.025.307 describe un procedimiento de síntesis en 2 etapas y a presión atmosférica: en primer lugar poniendo en contacto el derivado furánico con epiclorhidrina en presencia de un ácido de Lewis, después por introducción de sosa en presencia de disolvente (THF típicamente).

20 El documento WO 2011 030991 divulga un método de síntesis en medio disolvente (THF) poniendo en contacto entre la sosa, la epiclorhidrina y el derivado furánico a 50°C aproximadamente, y después por purificación sobre columna.

25 Más recientemente, el artículo "Synthesis and Characterization of Thermosetting Furan-Based Epoxy Systems" (Macromolecules, Article ASAP, DOI: 10.1021/ma500687t, Publication Date (Web): 9 de mayo de 2014), describe una síntesis en 2 etapas a presión atmosférica. La primera etapa se lleva a cabo en presencia de un catalizador de transferencia de fase, después se introduce una solución acuosa de hidróxido de sodio. El producto se recupera por extracción líquido-líquido agua/dietiléter y después se purifica sobre columna.

30 Estos procedimientos tienen como objetivo obtener una composición (por oposición a un producto puro) que contiene en particular unos derivados mono y bifuncionales. Ahora bien, sólo los derivados bifuncionales participan en la formación de la red macromolecular tridimensional durante la fabricación de la resina, en particular en presencia de endurecedores de tipo amina. Por lo tanto, son estos derivados bifuncionales los que se busca favorecer en detrimento de los productos monofuncionales.

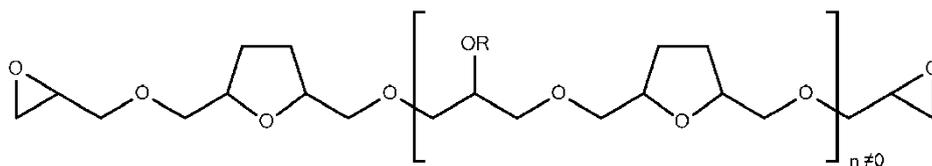
35 De la misma manera, se tendrá cuidado de limitar el contenido en oligómero (IV) y (IV') a fin de obtener una red tridimensional que tenga una densidad de reticulación más elevada. En efecto, cuanto mayor sea n, mayor será la distancia entre 2 funciones reactivas y por lo tanto mayor será la distancia entre cada nudo de reticulación. Una densidad de nudo elevada permite obtener un material más resistente al mismo tiempo química y mecánicamente y que tenga una temperatura de transición vítrea (Tg) más elevada. Esta última propiedad es fundamental para aplicaciones en las que el material sintetizado debe servir de embalaje para productos "calientes", como líquidos en particular. En efecto, más allá de la temperatura de transición vítrea, el material pasa al estado gomoso, sus propiedades mecánicas se modifican entonces: se vuelve más flexible y deformable.



25

(IV)

45



(IV')

La presencia de oligómeros y/o de derivados monofuncionales puede estar directamente relacionada con el equivalente de epoxi en peso, definido como la masa de resina que contiene un equivalente de función glicidilo. Por ejemplo, el digliciléter obtenido a partir de DHMF (fórmula II) que tiene un peso molecular de 240 g/mol y que contiene 2 funciones glicidilo, posee un equivalente epoxi de 120 g/eq. Cuanto más elevado sea el equivalente de epoxi, más elevado será el contenido en oligómero y/o en derivado monofuncional: se buscará por lo tanto minimizar este equivalente de epoxi.

Ninguno de los documentos del estado de la técnica antes citado que tienen unos procedimientos de preparación de glicidiléteres furánicos se interesa precisamente por este problema complejo, que consiste en aumentar la selectividad frente a derivados bifuncionales en detrimento de los derivados monofuncionales y de los oligómeros. Además, los documentos de la técnica anterior antes citados utilizan todos unos disolventes orgánicos diferentes del agua, disolventes que en la actualidad se busca minimizar, incluso prohibir su uso.

Prosiguiendo sus búsquedas a través de numerosos trabajos, la compañía solicitante ha conseguido desarrollar un procedimiento de fabricación de composiciones de glicidiléteres furánicos, que presentan además las ventajas siguientes:

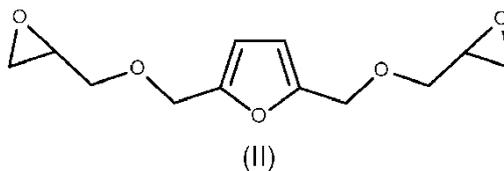
- dicho procedimiento recurre sólo a agua en términos de disolvente;

- no utiliza catalizadores, que son frecuentemente unos productos peligrosos y/o difíciles de eliminar y/o de reciclar (por ejemplo unos halogenuros, sulfatos o hidrogenosulfatos de tetra-alkil-amonio);

- el equivalente de epoxi de las composiciones fabricadas resulta ventajosamente más bajo que el de las composiciones de la técnica anterior;

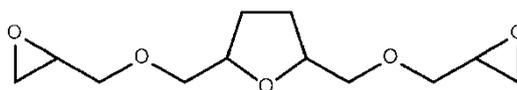
- la temperatura de transición vítrea de una resina fabricada con las composiciones de la invención es ventajosamente más elevada que la medida para una resina fabricada con las composiciones de la técnica anterior.

Una de las originalidades del procedimiento de la invención es la conducción de la reacción entre el derivado furánico (DHMF o DHMTHF) y el halogenuro orgánico, más precisamente la epihalohidrina a presión reducida, a fin de realizar una destilación azeotrópica. Así, un primer objeto de la invención consiste en un procedimiento de fabricación de una composición de glicidiléteres furánicos de fórmula (II) o (II'),



(II)

o



(II')

Que comprende las etapas siguientes:

a) poner en contacto el DHMF o el DHMTHF con un halogenuro orgánico que es la epiclorhidrina,

b) colocar la mezcla así obtenida al vacío a fin de obtener una depresión comprendida entre 200 y 400 mbares,

c) calentar la mezcla a vacío a una temperatura comprendida entre 50°C y 120°C, y realizar así una destilación azeotrópica,

d) añadir después a dicha mezcla un reactivo básico durante un tiempo comprendido entre 1 hora y 10 horas y proseguir entonces la destilación azeotrópica,

5 e) recuperar la composición después de una etapa de filtración, concentración del filtrado y eventualmente una etapa de purificación.

La primera etapa del procedimiento según la invención (etapa a) consiste por lo tanto en poner en contacto el DHMF o el DHMTHF con la epiclohidrina.

10 Este halogenuro orgánico se introduce preferiblemente en exceso con respecto a las funciones hidroxilo del DHMF y del DHMTHF. Así, para 1 mol de DHMF o de DHMTHF se introducirá preferiblemente entre 2 y 20 moles de halogenuro orgánico y más preferiblemente alrededor de 10 moles.

15 Esta primera etapa se efectúa en cualquier dispositivo bien conocido por el experto en la materia, que permite realizar la puesta en contacto entre 2 reactivos químicos, y que está provisto de elementos de calentamiento y de agitación. Puede tratarse, a título de ejemplo, de un reactor de doble camisa. El dispositivo en cuestión debe también estar equipado de un elemento que permita realizar un vacío parcial y de un elemento que permita llevar a cabo una destilación azeotrópica, tal como un montaje Dean-Stark invertido rematado por un refrigerante.

20 Después de esta primera etapa de puesta en contacto (etapa a), se realiza después un vacío parcial en el dispositivo con la ayuda de una bomba al vacío, estando la depresión correspondiente comprendida entre 200 y 400 mbares y preferiblemente entre 240 y 280 mbares (etapa b). Durante la tercera etapa del procedimiento de la invención (etapa c), se calienta la mezcla entre el DHMF o el DHMTHF y el halogenuro orgánico a una temperatura comprendida entre 50°C y 120°C. Esta temperatura está preferiblemente comprendida entre 70 y 90°C, y más preferiblemente entre 75 y 85°C.

30 La temperatura del fluido termoportador que circula en la doble camisa del reactor se debe ajustar a fin de ser al menos igual a la temperatura de ebullición del halogenuro orgánico utilizado, a fin de empezar la destilación azeotrópica. Durante esta primera fase de destilación, dicha destilación se refiere solamente al halogenuro orgánico: en otras palabras, sólo una parte del halogenuro orgánico se elimina por destilación. Por otro lado, la temperatura de ebullición que conviene tener en cuenta es la temperatura de ebullición del halogenuro orgánico bajo presión parcial que reina en el dispositivo.

35 A título de ejemplo, la epiclohidrina presenta una temperatura de ebullición de 116°C a presión atmosférica, siendo esta temperatura de ebullición aproximadamente igual a 80°C bajo un vacío parcial de 275 mbares. De manera práctica, se colocará a una temperatura ligeramente superior (aproximadamente 3°C demás) a la temperatura de ebullición para el halogenuro orgánico considerado y para la depresión impuesta.

40 Durante la cuarta etapa del procedimiento de la invención (etapa d) se añade entonces a la mezcla DHMF o DHMTHF/halogenuro orgánico, un reactivo básico, durante un tiempo comprendido entre 1 hora y 10 horas, preferiblemente entre 1h y 6h y más preferiblemente entre 2h y 4h.

45 La cantidad de reactivo básico es preferiblemente la cantidad estequiométrica con respecto al número de funciones hidroxilo del DHMF o del DHMTHF (por ejemplo: 2 moles de sosa para 1 mol de derivado furánico). Se puede seleccionar, no obstante, colocar en ligero exceso con respecto a esta estequiometría.

50 El reactivo básico se selecciona entre los hidróxidos de litio, potasio, calcio y sodio eventualmente en forma de una solución acuosa y es, muy preferiblemente, una solución acuosa de hidróxido de sodio.

55 A partir de la introducción del reactivo básico (etapa d), aparece la formación de agua por reacción entre el DHMF o de DHMTHF y el halogenuro orgánico, así como puede haber aportación de agua suplementaria por introducción del reactivo básico en forma de solución acuosa. La destilación se refiere entonces a la mezcla agua y halogenuro orgánico, eliminándose el primero y volviendo el segundo al medio de reacción. En el caso de un dispositivo Dean-Stark: el agua constituye la fase superior, que se elimina, mientras que el halogenuro en la parte inferior ha vuelto al medio de reacción.

60 La destilación azeotrópica se continúa hasta la eliminación completa del agua. Así, el medio de reacción se calienta también durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 1 hora después del final de la adición del reactivo básico.

65 Finalmente, el medio de reacción se filtra a fin de eliminar las sales formadas durante la reacción entre el halogenuro y el DHMF o el DHMTHF, como el cloruro de sodio en el caso de la epiclohidrina. Las sales así recuperadas se lavan de nuevo con epiclohidrina. Las aguas de lavado se añaden al primer filtrado y después se concentran a fin de eliminar la epiclohidrina, en particular. La etapa de concentración se realiza por ejemplo por destilación al vacío, por ejemplo en un dispositivo de tipo rotavapor y/o evaporador de película rascada. Durante esta etapa de concentración, el producto bruto o la composición se calienta progresivamente hasta 140°C y la presión se disminuye hasta 1 mbar.

5 Eventualmente, se puede realizar una etapa suplementaria de purificación por destilación bajo presión reducida (<1 mbar) mediante un intercambiador de superficie rascada a fin de separar los oligómeros de los derivados monofuncionales. Esta etapa es distinta de la descrita en el párrafo anterior. Las composiciones susceptibles de obtenerse según el procedimiento de la invención se pueden utilizar para la fabricación de materiales compuestos, de revestimientos y de adhesivos.

10 Estas composiciones se pueden utilizar también para la síntesis de viniléster por reacción con unos ácidos (met)acrílicos. Estos monómeros fotorreticulables (vinilésteres) se podrán utilizar entonces para la fabricación de resinas dentales, cascos de barco, revestimientos especiales.

Las composiciones se pueden utilizar en reacciones de policondensación a fin de obtener una red tridimensional y un material termorrígido.

15 En este caso, se pueden utilizar solas (reacciones de homopolimerización) o en asociación con otros monómeros (reacciones de co-polimerización).

20 Entre los co-monómeros, se pueden citar los otros derivados epoxi, pero también unos agentes denominados endurecedores o de reticulación, tales como las aminas, poliéteraminas, poliamidas, amidoaminas, bases de Mannich, anhídridos, poliésteres policarboxílicos, mercaptanos, resinas fenólicas, resinas melamínicas, urea y fenol-formaldehído. También se pueden añadir a la formulación unos catalizadores de tipo ácido de Lewis, amina terciaria, imidazol, a fin de iniciar y/o acelerar la reticulación. Las reacciones de reticulación se harán a una temperatura que va de 5°C a 260°C.

25 Los materiales, resinas obtenidas a partir de las composiciones de glicidiléteres furánicos, fabricadas según la presente invención, son más resistentes química y mecánicamente y presentan además una temperatura de transición vítrea (Tg) más elevada con respecto a los mismos materiales obtenidos con las composiciones de glicidiléteres furánicos según la técnica anterior, como se demuestra a continuación.

30 Ejemplos

Reactivos:

35 DHMF: comercializado por la compañía Pennakem

DHMTFH: obtenido después de la hidrogenación del DHMF (95%, Pennakem) sobre Ni de Raney a 110°C y 70 bares, y después purificación por destilación

40 Epiclorhidrina: comercializada por la compañía Sigma-Aldrich

Bromuro de tetraetilamonio: comercializado por la compañía Sigma-Aldrich

Bromuro de tetrabutilamonio: comercializado por la compañía Sigma-Aldrich

45 Ejemplo 1: Ensayo según la técnica anterior.

Se han llevado a cabo 3 ensayos:

50 - 2 (ensayos 1 y 2) durante los cuales se hace reaccionar respectivamente el DHMF y el DHMTFH y la epiclorhidrina, con adición de una solución acuosa de sosa, llevándose a cabo la destilación azeotrópica a presión atmosférica;

- 1 según las condiciones del documento WO 2011 030991 antes citado.

55 Ensayo nº 1

Se introducen, en un reactor de doble camisa de 1 litro, provisto de un baño termostatado con fluido termoportador, de un sistema de agitación mecánica de paletas, de un sistema de control de la temperatura del medio de reacción y de un Dean Starck invertido rematado por un refrigerante, 50 g de DHMF (0,39 mol, 1 equivalente molar), y después 361,2 g de epiclorhidrina (3,90 moles, 10 equivalentes molares).

60 Se calienta entonces la mezcla de reacción hasta 116°C (temperatura de ebullición de la epiclorhidrina = 116°C a presión atmosférica) durante 30 minutos.

65 Se añaden entonces progresivamente 125 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% (1,56 mol, 2 equivalentes molares).

La adición tarda en total 1h40; la destilación azeotrópica se continúa y el agua formada por reacción entre el halogenuro (en este caso la epiclorhidrina) y el DHMF se elimina.

5 Se filtra bajo vacío el medio de reacción a fin de eliminar el cloruro de sodio formado a lo largo del tiempo. Se lavan finalmente las sales con epiclorhidrina que se elimina después por evaporación bajo presión reducida en rotavapor.

10 Se obtiene entonces la composición de diglicidiléter furánico o que contiene mayoritariamente diglicidiléter furánico en forma de un líquido (viscosidad Brookfield a 25°C de 442 mPa.s), que tiene un equivalente de epoxi de 189 g/equivalente.

Ensayo nº 2

15 Se ha procedido de la misma manera que para el ensayo nº 1, con la diferencia de la materia prima utilizada, el derivado furánico es el DHMTHF.

Se obtiene entonces la composición de diglicidiléter furánico o que contiene mayoritariamente diglicidiléter furánico en forma de un líquido (viscosidad Brookfield a 25°C de 69 mPa.s), que tiene un equivalente de epoxi de 162 g/equivalente.

20 Ensayo nº 3

Este ensayo se realiza en las condiciones del documento WO 2011 030991, ejemplo 1, y utiliza por lo tanto un disolvente orgánico diferente del agua.

25 Para este propósito, se introduce en un reactor de doble camisa de 1 litro, provisto de un baño termostatado con fluido termoprotector, de un sistema de agitación mecánica de paletas, de un sistema de control de la temperatura del medio de reacción y de un Dean Stark invertido rematado por un refrigerante, 252,8 g de epiclorhidrina (14 equivalentes molares), y después 187,4 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% (12 equivalentes molares) y 4,10 g de bromuro de tetrabutilamonio.

30 Se añade progresivamente una solución que contiene 25 g de DHMF (1 equivalente molar) y 293 ml de tetrahidrofurano (THF). El medio de reacción se mantiene bajo agitación a 50°C durante 2h.

35 Se realiza una extracción líquido-líquido agua-acetato de etilo. Se extrae 2 veces la fase acuosa con acetato de etilo. Se secan las fases orgánicas con sulfato de magnesio anhidro y se concentra en rotavapor bajo presión reducida.

Se obtiene entonces la composición de diglicidiléter furánico o que contiene mayoritariamente diglicidiléter furánico en forma de un líquido que tiene un equivalente de epoxi de 405 g/equivalente.

40 La tabla 1 resume las condiciones de realizaciones, y en particular:

- el o los disolventes utilizados;
- la cantidad de epiclorhidrina utilizada, expresada en equivalente molar de epiclorhidrina con respecto al número de mol de derivado furánico (Eq Mol EPI);
- la cantidad de hidróxido de sodio utilizada, expresada en equivalente de hidróxido de sodio con respecto al número de mol de derivado furánico (Eq Mol NaOH);
- 50 - el tiempo de introducción de la sosa (tiempo de introducción de NaOH).

Tabla 1

Ensayo nº	1	2	3
Disolvente	agua	agua	agua/THF/acetato de etilo
Eq Mol EPI	10	10	14
Eq Mol NaOH	2	2	12
Tiempo intro NaOH	3h35	3h32	
Equivalente Epoxi (g/eq)	189	162	405

55 Ejemplo 2: Ensayo según la invención

Se han realizado 2 ensayos según la invención (ensayos 4 y 5), durante los cuales se hace reaccionar el DHMF o el DHMTHF y la epiclorhidrina con adición de una solución acuosa de sosa, llevándose a cabo la destilación azeotrópica bajo un vacío parcial.

Ensayo n° 4

Se introduce en un reactor de doble camisa de 1 litro, provisto de un baño termostatado con fluido termoportador, provisto de un sistema de agitación mecánica de paletas, de un sistema de control de la temperatura del medio de reacción y de un Dean Stark invertido rematado por un refrigerante, 50 g de DHMF (0,39 mol, 1 equivalente molar), y después 361,2 g de epiclorhidrina (3,9 moles, 10 equivalentes molares).

El sistema se lleva a una presión de 275 mbares relativa. Se calienta entonces la mezcla de reacción hasta 80°C (temperatura de ebullición = 80°C a 275 mbares) durante 30 minutos antes de empezar la adición controlada de 125 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% (1,56 mol, 2 equivalentes molares). La adición tarda en total 3h35. El agua se elimina en continuo por destilación azeotrópica.

Se filtra al vacío el medio de reacción a fin de eliminar el cloruro de sodio formado a lo largo del tiempo. Se lavan las sales con epiclorhidrina, que se elimina después por evaporación bajo presión reducida en rotavapor.

Se obtiene entonces la composición de diglicidiléter furánico o que contiene mayoritariamente diglicidiléter furánico en forma de un líquido límpido (viscosidad Brookfield a 25°C de 139 mPa.s) que tiene un equivalente de epoxi de 137 g/equivalente.

Ensayo n° 5

Se ha procedido de la misma manera que para el ensayo n° 4, con la diferencia de que la materia prima utilizada es el DHMTHF.

Se obtiene entonces la composición de diglicidiléter furánico o que contiene mayoritariamente diglicidiléter furánico en forma de un líquido (viscosidad Brookfield a 25°C de 31 mPa.s) que tiene un equivalente de epoxi de 139 g/equivalente.

Tabla 2

Ensayo n°	4	5
Eq Mol EPI	10	10
Eq Mol NaOH	2	2
Tiempo intro NaOH	3h35	3h35
Presión (mBar)	275	275
Equivalente Epoxi (g/eq)	137	139

La tabla 3 indica la distribución determinada por CPG (en % de superficie) de los diferentes constituyentes del producto final.

En todos los ejemplos de la presente solicitud, el análisis CPG se realiza sobre una columna capilar de tipo DB1 (30m x 0,32 mm, grosor de película de 0,25 µm). La cuantificación de las especies consiste en calcular la proporción relativa de las áreas de los picos del cromatograma, siendo el % de cada especie (x) igual al área del pico de la especie (x) dividido por la suma del área de todos los picos.

Tabla 3

Ensayo n°	1	4
	Fuera de la invención	Según la invención
DHMF	0,9%	0%
monoglicidiléter DH MF	26,3%	3,8%
diglicidiléter DHMF	27%	79,6%
monoglicidiléter di-DHMF	4%	0%
diglicidiléter di-DHMF	5,1%	6,4%
Otros	36,7%	10,2%
% diglicidiléter DHMF / (mono+diglicidiléter DHMF)	51%	95,4%

La comparación entre los ensayos 1 y 4 demuestra que el procedimiento según la invención permite obtener unas composiciones en las que la proporción de diglicidiléter furánico con respecto al monoglicidiléter furánico es considerablemente más importante.

Ejemplo 3: Realización de resinas a partir de composiciones fabricadas según la invención o según la técnica anterior.

Se han preparado unas resinas epoxi a partir de las composiciones anteriores y en presencia de un endurecedor de tipo amina (isoforona diamina).

La cantidad de isoforona diamina introducida se calcula de manera que la relación del número de grupo –NH sobre el número de grupo epoxi sea igual a 1.

5 La isoforona diamina está disponible bajo la marca Vestamid® IPD por Evonik. El equivalente de grupo –NH en peso es de 42,5 g/eq. La fórmula utilizada para calcular las utilizations de diamina es la siguiente:

$$m (\text{isoforona diamina}) = \frac{m_{\text{epoxi}} \times 42,5}{\text{Equivalente epoxi}}$$

10 A título de ejemplo, así se ha procedido para el ensayo 6. Se mezclan 5,06 g del producto obtenido en el ensayo nº1 a temperatura ambiente con 1,1589 g de isoforona diamina durante 1 minuto. La mezcla, homogénea y que fluye a temperatura ambiente, se coloca en un molde de silicona (L=43 mm, l=20 mm). La reticulación se efectúa en estufa durante 1 hora a 80°C y 2h a 180°C.

15 Se obtiene entonces un material sólido a temperatura ambiente y que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 27°C. La temperatura de transición vítrea se mide por DSC en el segundo paso de una rampa de temperatura de -100 a 200°C a 10°C/min.

20 Además, se ha determinado también, mediante doble pesado antes y después de la inmersión de cada composición en agua durante 24 horas, el porcentaje en peso de agua absorbida.

La tabla 4 resume los resultados obtenidos según las composiciones de glicidiléteres furánicos utilizadas.

Tabla 4

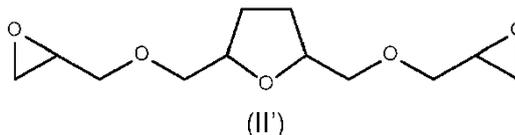
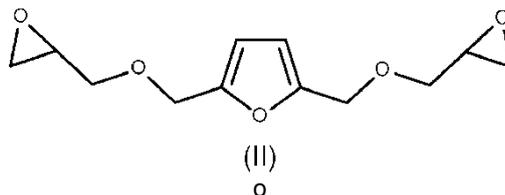
Ensayo nº	6	7	8	9	10
Materia prima	DHMF	DHMTHF	DHMF	DHMF	DHMTHF
Referencia del ensayo que corresponde al glicidiléter furánico utilizado	1 (fuera de las invención)	2 (fuera de las invención)	3 (fuera de las invención)	4 (según la invención)	5 (según la invención)
Equivalente de epoxi (g/eq)	189	162	403	137	139
Tg (°C)	27	20	20	69	45
% de agua absorbida	6,1	22,2	43,3	0,6	16,7

25 Para una misma materia prima inicial, se observa una clara disminución del equivalente de epoxi y, en paralelo, un fuerte aumento de la temperatura de transición así como una disminución de la recogida de agua, y esto para los ensayos realizados con las composiciones fabricadas según la invención en comparación con los ensayos con las composiciones de la técnica anterior.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una composición de glicidiléteres furánicos de fórmula (II) o (II'),



10 que comprende las etapas siguientes:

a) poner en contacto el 2,5-di(hidroximetil)furano (DHMF) o el 2,5-di(hidroximetil)tetrahidrofurano (DHMTTHF) con la epiclorhidrina,

15 b) colocar la mezcla así obtenida al vacío a fin de obtener una depresión comprendida entre 200 y 400 mbares,

c) calentar la mezcla al vacío a una temperatura comprendida entre 50°C y 120°C, y realizar así una destilación azeotrópica,

20 d) añadir después a dicha mezcla un reactivo básico durante un tiempo comprendido entre 1 hora y 10 horas y continuar entonces la destilación azeotrópica,

e) recuperar la composición después de una etapa de filtración, concentración del filtrado y eventualmente una etapa de purificación.

25 2. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que la epiclorhidrina se introduce en exceso con respecto a las funciones hidroxilo de DHMF y de DHMTTHF.

30 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la depresión durante la etapa b) está comprendida entre 240 y 280 mbares.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la temperatura durante la etapa c) está comprendida entre 70 y 90°C y más preferiblemente entre 75 y 85°C.

35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la duración durante la etapa d) está comprendida entre 1h y 6h y más preferiblemente entre 2h y 4h.

40 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el reactivo básico se selecciona entre los hidróxidos de litio, potasio, calcio y sodio eventualmente en forma de una solución acuosa y es, muy preferiblemente, una solución acuosa de hidróxido de sodio.