



FEDERÁLNÍ
ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264403

(11) (B1)

[13]

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 103/68

(22) Přihlášeno 18 02 87

(21) PV 1052-87.H

(40) Zveřejněno 17 10 88

(45) Vydáno 15 11 89

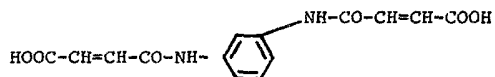
(75)
Autor vynálezu

KROUPA JAROSLAV ing. CSc., MATOUŠ VLADIMÍR ing., PARDUBICE,
PODSTATÁ JIŘÍ, SVÍTKOV, POKLUDA IVO ing. CSc., OSOHA JOSEF, GOTTWALDOV

(54) Způsob přípravy kyseliny N,N'-m-fenylen-bis-maleamové

(57) Způsob přípravy N,N'-m-fenylen-bis-maleamové kyseliny spočívá v reakci m-fenylendiaminu s maleinanhydridem ve vodném prostředí. Do vodného roztoku m-fenylendiaminu se vnese míchání maleinanhydrid buď pevný nebo ve formě roztoku v organickém rozpouštědle. PH reakční směsi se po dobu reakce udržuje přidávkou alkalických činidel na hodnotě 6,5 až 9,5. Produkt zůstává po sloučené reakci v reakční směsi rozpuštěn a vylučuje se vykyselením. To umožňuje získat čistý produkt jednoduchým odstraněním nečistot před jeho izolací z roztoku. Kyselina N,N'-m-fenylen-bis-maleamová je meziproduktem pro výrobu m-fenylen-bis-maleinimidu, který má použití v gumárenském a plastikařském průmyslu.

Vynález se týká nového způsobu přípravy N,N' -m-fenylen-bis-maleamové kyseliny reakcí m-fenylendiaminu a maleinanhydridu. Kyselina N,N' -m-fenylen-bis-maleamová (I) je mezi-produktem pro přípravu m-fenylen-bis-maleinimidu, který má důležité použití v gumárenském a plastikářském průmyslu jednak jako důležité adhezivum v systémech gumákord a guma- ocel a dále pro přípravu tepelně odolných polymerů. Kyselina i její imid vykazují i insekticidní a fungicidní vlastnosti.



Obecná metoda přípravy kyseliny m-fenylen-bis-maleamové spočívá v kondensaci m-fenylendiaminu s maleinanhydridem. Praktické způsoby využívají k této reakci prostředí organických rozpouštědel, především acetonu a jiných alifatických ketonů, ale jsou popsány kondensace i v méně běžných polárních organických rozpouštědlech jako jsou N-metylpyrrolidon, dimethylsulfoxid a alifatické karboxamidy jako např. dimethylformamid apod. Reakce je prováděna při teplotách 30 až 80 °C a produkt se izoluje buď přímo odfiltrováním pokud během reakce z reakční směsi začne vypadávat nebo se musí provést předchozí naředění reakční směsi vodou.

Nevýhoda těchto způsobů spočívá právě v užití organických rozpouštědel. Reakce je nutno provádět v uzavřených reakčních nádobách v provezech vybavených pro práci s hořlavinami tj. s určitým stupněm nebezpečí výbuchu. Další komplikace způsobují filtrace, které je nutno provádět na tlakových nučích, běžné kalolisy či nuče nelze použít. Technologický postup musí pak být v konečné fázi rozšířen i o nutnost regenerace rozpouštědel z odpadních filtrátů.

Uvedené nevýhody doposud známých postupů řeší předložený vynález, jehož předmětem je nový způsob přípravy N,N' -m-fenylen-bis-maleamové kyseliny reakcí m-fenylendiaminu s maleinanhydridem. Podstata vynálezu spočívá v tom, že do vodného roztoku 1 hmotnostního dílu m-fenylendiaminu se za míchání vnesou 1,8 až 4,0 hmotnostních dílů maleinanhydridu pevného nebo po případě rozpuštěného v inertním rozpouštědle, přičemž pH reakční směsi se po dobu reakce udržuje v mezích 6,5 až 9,5 a po ukončení reakce se produkt po vykyselení minerální kyselinou izoluje filtrací. Hodnota pH reakčního roztoku v uvedených mezích se udržuje nátokem vodného alkalického hydroxidu nebo tak, že v reakčním roztoku se rozpustí 0,9 až 4,0 hmotnostních dílů hydrogenuhličitanu sodného nebo uhličitanu sodného na 1 díl m-fenylendiaminu.

Při praktickém provedení reakce dochází k exotermnímu průběhu syntézy, takže se nepoužívá zahřívání reakční směsi a využívá se uvolněného reakčního tepla, popřípadě se regulace teploty provádí mírným přichlazením. Optimální teplota je v rozmezí 30 až 50 °C, teplota nad 60 °C se nedoporučuje, neboť dle literárních údajů může produkt podléhat částečně konkurenčním reakcím, jejichž zplodiny mohou znečišťovat konečný produkt.

Hodnotu pH reakčního roztoku lze udržet v optimálních mezích buď přidáváním alkalických louhů nejlépe automatickým dávkováním na základě údajů čidla pH, nebo lze hodnotu pH reakční směsi udržet tím, že před reakcí, nebo i během ní se do roztoku x přidá předem stanovené množství hydrogenuhličitanu nebo uhličitanu sodného. Hodnota pH má podstatný vliv na průběh reakce. Vysoká hodnota pH způsobí, že rychlost hydrolýzy maleinanhydridu přesáhne rychlost acylace m-fenylendiaminu, čímž spotřeba maleinanhydridu neúměrně naroste a to současně i s potřebnou dobou pro reakci.

Při nízké hodnotě pH začne docházet k předčasnému vylučování směsi produktu a monoacylovaného m-fenylendiaminu z roztoku, čímž opět vzroste potřebná reakční doba a produkt navíc obsahuje větší množství látek s volnou aminoskupinou.

Množství vody potřebné pro reakci není rozhodující a nemá vliv na výtěžek, protože vzniklý produkt je v kyselém vodném prostředí téměř nerozpustný. Množství vody je třeba volit takové, aby postačovalo k dobrému rozpuštění m-fenylendiaminu a umožnilo při vykyselo-

vání vysrážení produktu z roztoku ve formě větších krystalků umožňujících pak snadnou filtraci, event. další promytí.

Maleinanhydrid lze do reakce vnášet přímo v pevné fázi. Postup vyžaduje ovšem dobré míchání, například vrtulovým míchadlem. Nelze-li dobré míchání zaručit, je možno užít i roztoků maleinanhydridu v organických pro reakci inertních rozpouštědel. Takovými rozpouštědly může být např. aceton, metyletylketon, dimetylformamid, N-metylpyrrolidin, dimethylsulfoxid aj.

Izolace produktu se provádí vykyselením reakční směsi přidavkem minerální kyseliny na hodnotu pH v rozmezí zhruba 3 až 5. Ke kyselení lze bez rozdílů v kvalitě produktu použít jak kyseliny chlorovodíkové, tak kyseliny sírové event. i dalších.

Kromě výše uvedených předností oproti známým postupům, spočívajících v odstranění problémů, vyplývajících z práce s organickými rozpouštědly, má nový způsob přípravy jednu zvláště cennou výhodu. Vzhledem k tomu, že celá reakce probíhá ve vodném, mírně alkalickém, prostředí, jsou jak výchozí složky, tak především pak produkt v tomto prostředí rozpustné. Získá se tím čirý reakční roztok produktu, který lze velmi snadno klerovat bez či s přidavkem karbonafinu, event. křemelinu a po vykyselení získat velmi čistou kyselinu m-fenylen-bis-maleamovou.

Jinými slovy, použije-li se některá z výchozích surovin v méně čistém stavu, zvláště se to týká kvality snadno oxidačním pochodům podléhajícího m-fenylendiaminu, lze přesto získat velmi čistý žádaný produkt. U dříve užívaných rozpouštědlových syntéz, při kterých bylo využíváno faktu přímého vylučování produktu z reakční směsi, neboť kyselina m-fenylen-bis-maleamová je ve většině rozpouštědel téměř nerozpustná, nebylo ji bez komplikací vůbec možné čistit. Rafinace byla možná jen s přidáním další výrobní fáze do technologického systému.

Dále uvedené příklady popisují provedení reakce. Uváděné díly jsou hmotností.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru se předloží 1 500 dílů vody, ve které se za míchání rozpustí 108 dílů m-fenylendiaminu a 235 dílů hydrogenuhlčitanu sodného. Po rozpuštění se během 1 hodiny přidá po částech 225,4 dílů maleinanhydridu pevného ve formě šupin. Přitom stoupne teplota reakčního roztoku asi o 10 °C. Maleinanhydrid se přidává tak, že další dávka se přidá po rozpuštění předchozí. Po skončení dávkování se roztok vymíchává 1 hodinu a poté okyselí přidavkem 230 obj. dílů konc. kyseliny chlorovodíkové na pH 3,8. Vyloučený světle žlutý produkt se odsaje na nuči a promyje 2 000 díly vody. Získá se 80 až 950 dílů pasty produktu, která po usušení v liskové sušárně při 110 °C poskytne 300 dílů prakticky čisté kyseliny N,N'-m-fenylen-bis-maleamové, což je téměř 99% teorie počítáno na m-fenylendiamin.

P ř í k l a d 2

Postup dle příkladu 1 může být modifikován tak, že lze namísto přidávání pevného šupinového maleinanhydridu přidat roztok 225,4 dílů maleinanhydridu ve 350 dílech acetonu. Výhoda postupu je jen ve snadnějším dávkování a zkrácení doby reakce asi o jednu třetinu. Výtěžek reakce je vzhledem k nasazenému m-fenylendiaminu kvantitativní.

P ř í k l a d 3

V reaktoru je předložen roztok 108 dílů m-fenylendiaminu v 1 200 dílech vody. Při teplotě 35 °C je do reaktoru přidáván maleinanhydrid v dávkách po 10 dílech za 3 minuty. Hodnota pH reakčního roztoku na začátku reakce je nastavena přidavkem 15 dílů 20% roztoku louhu sodného na 8,0. Po celou dobu reakce je tato hodnota udržována automaticky tak, že každé

zvýšení kyselosti reakčního roztoku (tj. snížení hodnoty pH) indikované zavedenou pH-sondou je ihned automaticky kompenzováno potřebnou dávkou 20% roztoku NaOH. Celková spotřeba pro reakci činí 560 dílů. Po ukončení dávkování maleinanhydridu a po půlhodinovém vymíchání je přidavkem konc. kyseliny chlorovodíkové pH upraveno na hodnotu 3,8, vyloučený produkt je odfiltrován na kalolise, filtrační koláč promyt 2 000 díly vody a sušen. Výtěžek je 302 dílů světle žlutého prášku.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy N,N'-m-fenylen-bis-maleamové kyseliny vzorce I reakcí m-fenylendiaminu a maleinanhydridu vyznačený tím, že do vodného roztoku 1 hmotnostního dílu m-fenylendiaminu se za míchání vnese 1,8 až 4,0 hmot. dílů maleinanhydridu pevného nebo popřípadě rozpuštěného v inertním rozpouštědle, přičemž pH reakční směsi se po dobu reakce udržuje v mezích 6,5 až 9,5 a po ukončení reakce se produkt po vykyselení minerální kyselinou izoluje filtrací.



I

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že určená hodnota pH se po dobu reakce udržuje nátokem vodného alkalického hydroxidu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že určený rozsah pH reakční směsi se dosáhne přidavkem 0,9 až 4,0 hmotnostních dílů hydrogenuhličitanu sodného nebo uhličitanu sodného na 1 hmotnostní díl m-fenylendiaminu do reakčního roztoku.