



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 969

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 307/87

(21) PV 8538-87.Q

(22) Přihlášeno 26 11 87

(40) Zveřejněno 12 09 89

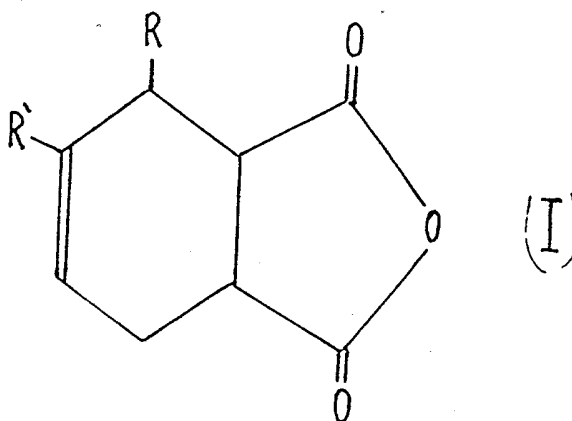
(45) Vydáno 30 09 90

(75)
Autor vynálezu

SUCHARDA ZBYNĚK ing.,
PSCHEIDT JIŘÍ ing.,
ORLT JAN ing.,
STIBOR IVAN ing. CSc., PRAHA,
NAVARA MILAN ing., MEZIBOŘÍ U LITVÍNOVA,
VČELÁK JOSEF, PRAHA,
PÍCHA FRANTIŠEK RNDr., BRNO

(54) Způsob výroby cyklických anhydridů

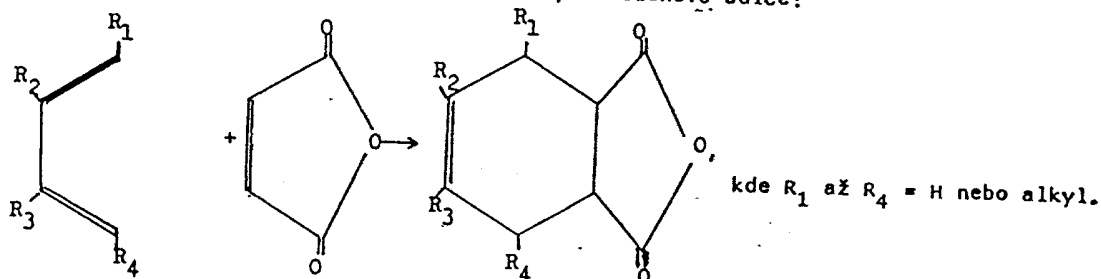
(57) Je navržen způsob výroby cyklických anhydridů obecného vzorce I, kde R a R' znamenají střídavě vodík nebo methylovou skupinu. Podle tohoto postupu se směs C₅-dienů obsahující vhodný poměr isoprenu a trans-piperylenu, s výhodou 4 : 6, popřípadě zředěná rozpouštědlem, např. benzenem a/nebo toluenem, nereagujícím s maleinanhydridem ponechá reagovat s molárním ekvivalentem maleinanhydridu při teplotě od 50 do 150 °C, přičemž se produkt reakce - cyklický anhydrid izoluje odpařením těkavých látek za zvýšené teploty a popřípadě sníženého tlaku. Pro způsob výroby jsou použity odpadní směsi z petrochemického zpracování C₅-frakce, například po odstranění cyklopentadienu. Produkty výroby jsou určeny pro výrobu tvrdidel epoxidových pryskyřic.



Vynález se týká způsobu výroby cyklických anhydridů na bázi maleinanhydridu, vhodný pro zpracování odpadních směsí z petrochemického zpracování C_5 -frakce, například po odstranění cyklopentadienu.

V současné době mají cyklické anhydridy na bázi maleinanhydridu mnohostranné technické použití. Z nich jsou zvláště důležité ty sloučeniny, které vznikají reakcí maleinanhydridu s dieny obsahujícími pět uhlíkových atomů. Jsou to zejména tři látky, cyklopentadien, trans-piperylen a isopren. S měnícím se poměrem těchto komponentů se mění vlastnosti a použitelnost směsí vzniklých produktů. Proto se v zahraničí pro výrobu směsí vhodných vlastností používá zvláště vyrobené směsi isoprenu a trans-piperylenu, a to podle vynálezu, chráněného US patentem č. 3 927 038.

Maleinanhydrid je mnohostranně použitelnou látkou. Jeden ze způsobů použití je reakce s vhodným konjugovaným dienem ve smyslu dienové adice:



Technicky důležité jsou produkty reakce s dieny s pěti atomy uhlíku. Jsou to: cyklopentadien, isopren (2-methyl-1,3-butadien), trans-piperylen (1,3-pentadien) a cis-piperylen.

Rychlostní konstanty pro reakci jednotlivých dienů s maleinanhydridem (1 : 1 molární) v benzenu udává následující tabulka.

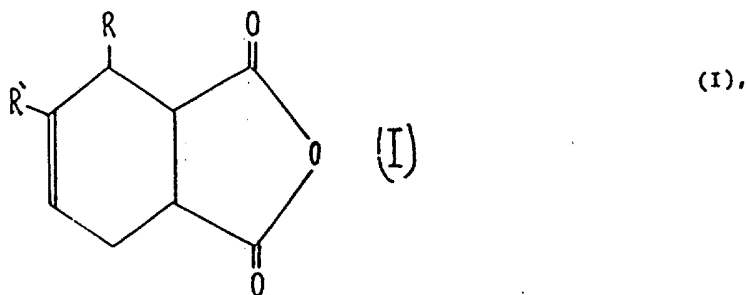
Tabulka 1

1,3-dien	Teplota ($^{\circ}C$)	Rychlostní konstanta litr/g.mol/h
cyklopentadien	30 až 40	$2,64 \cdot 10^2$
isopren	25	$5,7 \cdot 10^{-1}$
trans-piperylen	25	$9,2 \cdot 10^{-1}$
cis-piperylen	do 50	nereaguje

Cyklopentadien reaguje o více než dva řády rychleji a je možné ho pomocí dienové adice izolovat ze směsí C_5 uhlovodíků (např. DE-DOS č. 20 47 163, US patent č. 2 454 349, SU autorské osvědčení č. 1 471 796, GB patent č. 887 908 a čs. autorské osvědčení č. 149 504). Takto vzniklé produkty jsou zejména vhodné pro výrobu nehořlavých polyesterových pryskyřic, aditiv do plniv mazacích olejů nebo iniciátorů pro polymerizaci olefinů (např. GB patent č. 874 546 a článek Mundy C. W. v J. Oil Chemical Association 38, 219).

Je známo, že velmi dobře dostupná surovina - pyrolýzní pentanová frakce se zpracovává tak, že se reakcí s maleinanhydrem odstraní cyklopentadien. Tím se získá cenná surovina - 5-norbornen-2,3-dikarboxylová kyselina, resp. její anhydrid, přičemž zbytkový produkt postupu není využit (např. čs. autorské osvědčení č. 149 504, US patent č. 2 454 349 a článek M. Goppoldova v Chem. průmysl 30, 362, 408/1980/).

Uvedené nevýhody do značné míry odstraňuje způsob výroby cyklických anhydridů na bázi maleinanhydridu obecného vzorce I



kde R a R' znamenají střídavě vodík nebo methylovou skupinu, podle předmětného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se směs C₅-dienů, obsahující převážně směs isoprenu, trans- a cis-piperylenu, přičemž první dva komponenty jsou v poměru 4 : 6, ponechá reagovat s molárním ekvivalentem maleinanhydridu při teplotě od 50 do 150 °C. Reakce se s výhodou provádí v rozpouštědle inertním k maleinanhydridu, nebo směsi takových rozpouštědel, například v benzenu a/nebo toluenu.

Způsob podle vynálezu umožňuje zejména efektivní využití zbývajících surovin po odstranění cyklopentadienu, které navíc nemusí být úplné. Produkt vzniklý postupem podle vynálezu má srovnatelné, a v některých aplikacích i lepší vlastnosti, než dosud známá a speciálně připravovaná směs. Při postupu podle vynálezu lze například použít přímo produkt, nebo směsí produktů z pyrolýzy, které vedle vhodného poměru obou žádoucích reakčních komponentů obsahují navíc směs aromatických uhlovodíků, tj. benzen, toluen a xyleny, které při reakci s maleinanhydridem působí jako inertní rozpouštědlo. Tímto způsobem se provedení podle vynálezu ještě dále zjednoduší. Řešení podle vynálezu umožňuje vysoce ekonomický postup při zpracování směsi uhlovodíků C₅ a izolování výsledného produktu odpařením těkavých podílů za zvýšené teploty a popřípadě sníženého tlaku. Způsob podle vynálezu dovoluje zpracovat i všechny směsi odpadající z petrochemického zpracování C₅ frakce, například po odstranění cyklopentadienu. Navíc je možno kombinací vhodných frakcí dosáhnout požadovaného poměru isoprenu a trans-piperylenu, což se projeví na fyzikálních vlastnostech získané směsi. Jako rozpouštědlo lze použít libovolnou látku nereagující s maleinanhydridem, nebo směs takových látek. To je zvláště výhodné při zpracování surových frakcí, obsahujících trans-piperylen a isopren jako jediné reaktivní komponenty, byť velmi zředěné. Způsob podle vynálezu je vysvětlen následujícími příklady.

Příklad 1

Do reaktoru bylo předloženo 122,5 g maleinanhydridu ve 120 g benzenu při 60 °C a pod N₂ přikapáno 450 g roztoku C₅-frakce v benzenu obsahující 7 % hmot. reaktivních dienů, tj. 31,5 g. Potom byla směs zahřívána k varu ještě 4 hodiny. Směs byla potom odpařena za vakuum při 40 °C, zředěna 500 ml etheru, sfiltrována a po odpaření za vakua bylo získáno 224 g viskózní kapaliny. Výsledný produkt byl použit jako tvrdidlo do nízko molekulární epoxidové pryskyřice na bázi 2,2-bis-4-hydroxyfenylpropanu při výrobě dutých skleněných laminátových tyčí o průměru 4 mm, technologií tažení. Pryskyřice se smíchala s tvrdidlem v poměru 100 : 80 (hmotnostní díly) a přidalo se 0,5 hmotnostních dílů diethyl-ethanolaminu při 23 °C. Sledováním viskozity byly zjištěny následující hodnoty.

Tabulka 2

čas (h)	viskozita (mPa.s)
0	1 370
2	1 600
4	1 810
6	1 950
10	2 200
24	3 000
48	4 280

Duté sklolaminátové tyče se dále vytvrzovaly při teplotě 120 °C po dobu 4 hodin a dotvrzovaly 2 hodiny při teplotě 140 °C. Pro hodnocení byla sledována mez pevnosti v ohybu, která pro tyče s obsahem 75 hmotnostních dílů dosáhla průměrné hodnoty 1 100 MPa.

Příklad 2

Do nerezového autoklávu bylo předloženo 122,5 g maleinanhydridu 390 g roztoku C₅-frakce obsahující 5,8 % hmot. reaktivních dienů, tj. 22,7 g. Směs byla za míchání zahřáta na 80 °C, po třech hodinách byl autokláv odvodušen a směs byla za vakua odpařena, zředěna 500 ml etheru, sfiltrována a po odpaření těkavých podílů bylo získáno 180 g viskózní kapaliny.

Produkt byl použit jako tvrdidlo do nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi 2,2-bis-4-hydroxyfenylpropanu při ovíjení skleněného potrubí. Tímto způsobem upravené potrubí bylo zpevněné a vykazovalo zvýšení bezpečnosti provozu při dopravě agresivních médií. Při využití metody přesného navíjení bylo nutno dosáhnout nízké viskozity pojiva. Proto se skleněné vlákno impregnovalo v impregnační vyhřívané vaně při teplotě 40 °C. Při této teplotě byla viskozita pojiva 250 mPa.s a jeho životnost byla 10 hodin. Míchací poměr pryskyřice, tvrdidla a urychlovače byl stejný, jako v příkladu 1. Skleněné potrubí průměru 100 mm bylo opatřeno pružnou kaučukovou mezivrstvou a bylo převinuto jednou vrstvou křížového návinu pod úhlem 54° o tloušťce 1 mm. Vytvrzování při teplotě 120 °C se provádělo za rotace po dobu 4 hodin.

Příklad 3

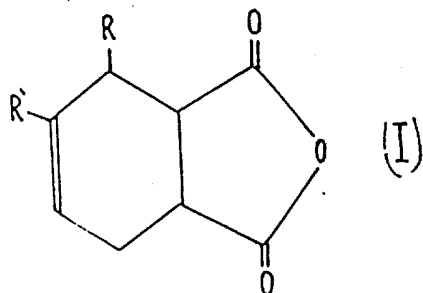
2 205 g maleinanhydridu bylo rozpuštěno v 3 l benzenu, sfiltrováno a do vzniklého roztoku bylo během 2 až 3 hodin pod inertní atmosférou při 60 °C přidáno 18 kg roztoku C₅-frakce v benzenu obsahujícího 3 % hmot. reaktivních dienů, tj. 615 g isoprenu, 950 g trans-piperylenu a 900 g cyklopentadienu. Při teplotě 60 °C byla směs zahřívána ještě 4 hodiny, načež byly těkavé podíly odpařeny do konstantní hmotnosti zbytku, který vážil 3 500 g. Produkt měl formu nažloutlé, viskózní kapaliny.

Výsledný produkt byl použit jako tvrdidlo do nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi 2,2-bis-4-hydroxyfenylpropanu s epoxynovolakovou pryskyřicí na bázi epoxidovaného difenylmethanu v poměru 80 hmotnostních dílů tvrdidla na 100 hmotnostních dílů směsi pryskyřice (1 : 1) a k tomu byl přidán urychlovač diethyethanolamin (0,5 hmot. dílů). Pojivý systém byl ohřát na teplotu 50 °C tak, aby jeho viskozita byla 700 mPa.s. Do této směsi byl přidán jako plnivo, mletý tavený křemen (50 hmot. dílů na 100 hmot. dílů směsi). Vinutí statoru elektromotoru bylo touto směsí impregnováno v přípravku pod

tlakem a odlitek byl vytvrzován při teplotě 100 °C po 2 h a po odformování byl dotvrzován při teplotě 120 °C po 4 hodiny. Tvrdost povrchu odlitku po ochlazení činila 40 stupňů podle Barcola. Tepelná odolnost činila 150 °C. Průchozí odpor byl vyšší než $10^{16} \Omega$ a povrchový odpor byl vyšší než $10^{15} \Omega$, průrazová pevnost byla 56 kw/cm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby cyklických anhydridů obecného vzorce I



(I),

kde $\bar{R}$ a R' znamenají střídavě vodík nebo methylovou skupinu, vyznačující se tím, že se směs C_5 -dienů, obsahující převážně směs isoprenu, trans- a cis-piperylenu, přičemž první dva komponenty jsou v poměru 4 : 6, ponechá reagovat s molárním ekvivalentem maleinanhydridu při teplotě od 50 do 100 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí v rozpouštědle inertním k maleinanhydridu, nebo směsi takových rozpouštědel, například v benzenu a/nebo toluenu.