

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 74354

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 02.12.71 (P. 151889)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C07c 63/18

Int. Cl.² C07D 307/89

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Pol. 41 11. 41 (Ludowa)

Twórcy wynalazku

Uprawniony z patentu: Sterlitamaxki Opytno—Promysleny Zawod po Proizvodstvu
Izoprenovogo Kauczuka, Sterlitamak;
Wsjesojuzny Ordena Lenina Elektrotechnicheski Institut imieni W.I. Lenina,
Moskwa (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania izomerów bezwodnika kwasu metyloczterowodoroftalowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania izomerów bezwodnika kwasu metyloczterowodoroftalowego, stosowanych zwłaszcza jako utwardzacze żywicy epoksydowych.

Znany sposób wytwarzania izomerów kwasu metyloczterowodoroftalowego, który polega na kondensacji sprzężonego dienu — izoprenu z bezwodnikiem maleinowym w obecności rozpuszczalnika organicznego w temperaturze 40—90°C. W celu przeprowadzenia otrzymanego stałego produktu w ciecz, to znaczy w formę warunkującą możliwość zastosowania w charakterze utwardzacza, produkt poddaje się izomeryzacji na katalizatorach posiadających funkcje kwasowe.

Wadą znanego sposobu jest to, że drugie stadium procesu przeprowadzane w obecności kwaśnych katalizatorów trzeba prowadzić w specjalnych, odpornych na korozję reaktorach. Zastosowanie silnie kwaśnych katalizatorów prowadzi oprócz tego do znacznego stopnia polimeryzacji wyjściowego dienu i wytwarzanych izomerów. Ponadto wadą tego sposobu jest stosowanie kosztownego surowca, to znaczy izoprenu.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wyżej omówionych wad znanego sposobu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że możliwe jest wykorzystanie innej postaci sprzężonego dienu, a także

2

zmiany sposobu obróbki produktów kondensacji w procesie wytwarzania izomerów bezwodnika kwasu metyloczterowodoroftalowego, opartego na kondensacji sprzężonego dienu z bezwodnikiem kwasu maleinowego w środowisku organicznego rozpuszczalnika, w temperaturze 40—90°C i następnej obróbce wytworzonych produktów kondensacji.

Sposób wytwarzania izomerów bezwodnika kwasu metyloczterowodoroftalowego według wynalazku polega na tym, że w charakterze sprzężonego dienu stosuje się trans-piperylen, a produkty otrzymane w rezultacie kondensacji poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze 150—250°C.

Sposobem według wynalazku wytwarza się izomery bezwodnika kwasu metyloczterowodoroftalowego z taniego surowca, a mianowicie trans-piperylenu. Wyklucza się przy tym stosowanie katalizatorów o kwaśnych grupach funkcyjnych. Sposób według wynalazku nie wymaga przy realizacji stosowania kosztownego oprzyrządowania, nie wymaga skomplikowanej aparatury, a proces prowadzony sposobem według wynalazku zachodzi bez powstawania produktów ubocznych.

Proces kondensacji korzystnie prowadzi się z zachowaniem proporcji molarnej bezwodnika kwasu maleinowego i trans-piperylenu równej 1:1,05+1,2.

Dla polepszenia właściwości otrzymywanych izo-

merów jako utwardzaczy żywic epoksy korzystnie jest do wyjściowego trans-piperylenu dodawać izoprenu. Wskazaniem jest przy tym, aby ilość dodanego izoprenu wynosiła 10—20% ogólnego ciężaru dienów, a także aby proces kondensacji prowadzony był w molarnym stosunku bezwodnika maleinowego do wyjściowych sprzężonych dienów równym odpowiednio 1:1,05+1,2.

Dla zmniejszenia do minimum strat stosowanych sprzężonych dienów wskazanym jest, aby proces kondensacji wyjściowych odczynników i proces obróbki cieplnej produktów kondensacji prowadzony był w obecności inhibitora procesu polimeryzacji dienów takiego, jak alkilofenol lub amina aromatyczna. Spośród tych inhibitorów korzystnie stosuje się bis-(5-metylo-3-III rz.-butylo-2-oksyfenilo)-metan.

Sposóbem według wynalazku wytwarza się izomery bezwodnika kwasu metyloczterowodoroftalowego w procesie opisanym poniżej.

Bezwodnik kwasu maleinowego rozpuszcza się w organicznym rozpuszczalniku, na przykład benzenie, toluenie, ksylenie. Do otrzymanego roztworu dodaje się stechiometryczną ilość, ilość mniejszą od stechiometrycznej lub nadmiar trans-piperylenu. Jak wykazano wyżej ta ostatnia możliwość jest najbardziej wskazana. Przy zastosowaniu nadmiaru trans-piperylenu uzyskuje się pełne wykorzystanie bezwodnika kwasu maleinowego, który w przeciwnym przypadku jest trudniej oddzielić od produktów kondensacji niż nieprzereagowany dien.

Otrzymaną mieszaninę reakcyjną przetrzymuje się w termostacie w temperaturze 40—90°C, w ciągu 0,5—10 godzin, a następnie oddestylowuje nieprzereagowane odczynniki i rozpuszczalnik. Pozostający po oddestylowaniu stały produkt podgrzewa się do temperatury 150—250°C, przetrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3—10 godzin i chłodzi do temperatury pokojowej. Otrzymany w wyniku takiej obróbki chemicznej produkt ma postać cieczy.

Korzystnie jest przed przeprowadzaniem procesu kondensacji dodać do trans-piperylenu 10—20% izoprenu, licząc na ogólną wagę dienów, a proces kondensacji prowadzić przy zachowaniu proporcji molarnej bezwodnika kwasu maleinowego do wyjściowych dienów odpowiednio 1:1,05+1,2. Proces kondensacji i obróbki produktów kondensacji przeprowadza się przy tym w wyżej opisany sposób. W rezultacie otrzymuje się izomery bezwodnika kwasu metyloczterowodoroftalowego, które również mają w temperaturze pokojowej postać cieczy i charakteryzują się doskonałymi właściwościami jako utwardzacze żywic epoksy.

Ponieważ proces kondensacji omówionych sprzężonych dienów i następnej obróbki cieplnej produktów kondensacji przeprowadza się w zwiększonej temperaturze, to możliwa jest polimeryzacja tych dienów z wytworzeniem stałych, nierozpuszczalnych w rozpuszczalniku organicznym polimerów. Proces taki powoduje straty substratów i zatykanie się aparatury. Temu niepożądanemu procesowi można zapobiegać przez wprowadzanie do wyjściowej mieszaniny reakcyjnej inhibitora reakcji polimeryzacji dienów.

W charakterze inhibitorów korzystnie stosuje się

aromatyczne aminy, na przykład para-(oksyfenilo)-aminę lub alkilofenole, na przykład 2,6-dwu-III rzęd.-butylo-4-metylofenol, bis-(5-metylo-3-III rzęd.-butylo-2-oksyfenilo)-metan. Najlepsze wyniki osiąga się w przypadku zastosowania ostatniego spośród wyszczególnionych inhibitorów, gdy nie obserwuje się praktycznie powstawania polimerów użytych sprzężonych dienów.

Niżej podane przykłady wyjaśniają sposób wytwarzania izomerów bezwodnika kwasu metyloczterowodoroftalowego według wynalazku.

Przykład I. 1 mol bezwodnika kwasu maleinowego rozpuszcza się w 120 cm³ toluenu, wprowadza 0,1 g 2,6-dwu-III rzęd.-butylo-4-metylofenolu i do otrzymanej mieszaniny dodaje 1,1 mola trans-piperylenu. Mieszaninę przetrzymuje się w termostacie w temperaturze 50°C w ciągu 2 godzin. Następnie z mieszaniny oddestylowuje się nieprzereagowany trans-piperylen, toluen, a pozostający po oddestylowaniu produkt ogrzewa się do temperatury 180°C i przetrzymuje w tej temperaturze w ciągu 5 godzin. Następnie produkt poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i oziębia do temperatury pokojowej.

Tym sposobem otrzymuje się 0,9 mola produktu stanowiącego w temperaturze 20°C ciecz, a mianowicie bezwodnika kwasu 3-metylo-Δ-4-cykloheksano-1,2-dwukarboksylowego występującego w postaci dwóch izomerów przestrzennych o konformacji „krzesła” i „wanny”, występujących w przybliżeniu w równych ilościach. Lepkość ciekłego produktu w temperaturze 20°C wynosi 55 centistokesów.

Przykład II. 1 mol bezwodnika kwasu maleinowego rozpuszcza się w 200 cm³ benzenu i wprowadza 0,152 g bis(5-metylo-3-III rzęd.-butylo-2-oksyfenilo)-metanu i do otrzymanej mieszaniny dodaje 0,96 mola trans-piperylenu i 0,24 mola izoprenu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 40°C w ciągu 2,5 godzin. Następnie z mieszaniny oddestylowuje się nieprzereagowany trans-piperylen, izopren i benzen, a pozostałość ogrzewa do temperatury 210°C i przetrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3,5 godzin. Następnie produkt poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i oziębia do temperatury pokojowej.

Otrzymuje się 0,8 mola substancji, która w temperaturze pokojowej ma postać cieczy i stanowi mieszaninę izomerów bezwodnika kwasu metyloczterowodoroftalowego. Omówiona mieszanina izomerów składa się z 80% molowych bezwodnika kwasu 3-metylo-Δ-4-cykloheksano-1,2-dwukarboksylowego i 20% bezwodnika kwasu 4-metylo-Δ-4-cykloheksano-1,2-dwukarboksylowego. Lepkość otrzymanego ciekłego produktu w temperaturze 20°C wynosi 50 cSt.

Przykład III. 1 mol bezwodnika kwasu maleinowego rozpuszcza się w 180 cm³ ksylenu wprowadza 0,2 g para-(oksyfenilo)-aminy i do otrzymanej mieszaniny dodaje 1,05 mola trans-piperylenu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 90°C w ciągu 30 minut. Następnie z mieszaniny odpędza się nieprzereagowany trans-piperylen i ksylen, a pozostałość ogrzewa do temperatury 250°C i przetrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3 godzin. Produkt na-

stępnie poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i chłodzi do temperatury pokojowej.

Tym sposobem otrzymuje się 0,7 mola produktu, który w temperaturze pokojowej ma postać cieczy i stanowi bezwodnik kwasu 3-metylo- Δ 4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksylowego, występujący w postaci dwóch izomerów przestrzennych typu „krzesła” i „wanny”. Lepkość ciekłego produktu w temperaturze 20°C wynosi 52 centistokesów.

Przykład IV. 1 mol bezwodnika maleinowego rozpuszcza się w 210 cm³ benzenu i do otrzymanej mieszaniny dodaje 0,9 gramomola trans-piperylenu oraz 0,1 gramomola izoprenu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 60°C w ciągu 4,5 godziny. Następnie z mieszaniny odpędza się nieprzereagowane dieny i benzen, a pozostały produkt ogrzewa się do temperatury 150°C i przetrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4 godzin. Następnie produkt poddaje się procesowi destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i oziębia do pokojowej temperatury.

Tym sposobem otrzymuje się 0,7 mola mieszaniny izomerów bezwodnika kwasu metyloczterowodoroftalowego, stanowiącej ciecz w temperaturze pokojowej. Mieszanina ta składa się z 90% molowych bezwodnika kwasu 3-metylo- Δ 4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksylowego i 10% molowych bezwodnika kwasu 3-metylo-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksylowego. Lepkość wytworzonego tym sposobem ciekłego produktu wynosi w temperaturze 20°C 45 centistokesów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania izomerów bezwodnika kwasu metyloczterowodoroftalowego drogą konden-

sacji sprzężonego dienu z bezwodnikiem kwasu maleinowego w obecności organicznego rozpuszczalnika w temperaturze 40–90°C i następującej po tym obróbki otrzymanych produktów kondensacji, **znamienny tym**, że jako sprzężony dien stosuje się trans-piperylen, a produkty otrzymane w wyniku procesu kondensacji poddaje procesowi obróbki cieplnej w temperaturze 150–250°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces kondensacji prowadzi się przy stosunku molowym bezwodnika maleinowego do trans-piperylenu równym 1 : 1,05+1,2.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wyjściowego trans-piperylenu dodaje się izopren.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że ilość izoprenu dodawanego do wyjściowego trans-piperylenu wynosi 10–20% od ogólnej wagi dienów, a proces kondensacji prowadzi się przy molarnym stosunku bezwodnika maleinowego do wyjściowych dienów równym 1 : 1,05+1,2.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces kondensacji wyjściowych substratów i obróbki cieplnej produktów kondensacji prowadzi się w obecności inhibitora procesu polimeryzacji dienów, a mianowicie alkilofenolu lub aromatycznej aminy.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że w charakterze inhibitora procesu polimeryzacji stosuje się bis(5-metylo-3-III rzęd.-butylo-2-oksyfenylo)-metan.