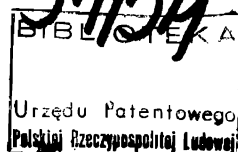


Opis wydano drukiem dnia 4 października 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47627

Kl. 12 o, 14
Kl. internat. C 07 c

Instytut Tworzyw Sztucznych*)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania bezwodników kwasowych

Patent trwa od dnia 21 maja 1962 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwodników kwasowych przeznaczonych do wytwarzania lub utwardzania żywic syntetycznych i tworzyw sztucznych.

Cykliczne bezwodniki kwasów dwukarboksylowych stosuje się głównie do otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych, poliestrów nasyconych do poliuretanów, żywic alkidowych, zmiękczaczy o charakterze estrów, oraz do utwardzania żywic epoksydowych. Bezwodniki te otrzymuje się najczęściej przez utlenienie węglowodorów, np. bezwodnik ftalowy przez utlenienie naftalenu lub o-ksylenu, bezwodnik maleinowy — przez utlenienie benzeno, lub przez reakcję bezwodnika maleinowego z nienasyconymi węglowodorami. Otrzymywanie bezwodników kwasowych z bezwodnika maleinowego i węglowodorów polega albo na

reakcji dienowej z węglowodorami zawierającymi sprzężony układ podwójnych wiązań albo na reakcji podstawienia z przesunięciem wodoru.

Jako związki nienasycone o sprzężonym układzie podwójnych wiązań lub ich techniczne mieszaniny stosuje się butadien, 2-chlorobutadien, cyklopentadien, metylcyklopentadien, sześcioclorocyklopentadien, antracen, furan, α -terpinen, mircen, mieszaniny nienasyconych kwasów tłuszczowych i inne.

Stwierdzono, że cykliczne bezwodniki kwasów dwukarboksylowych, lub ich mieszaniny o dogodnych właściwościach z punktu widzenia zastosowania w dziedzinie tworzyw sztucznych, a przy tym odznaczające się tania i dostępną bazą surowcową, otrzymuje się przez reakcję dienową bezwodnika maleinowego z węglowodorami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, zawartymi w mieszaninie ciekłych związków powstającej ubocznie przy syntezie butadienu z alkoholu etylowego.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Piotr Penczek, Agata Kolosek i Anna Lasoła.

W wyniku katalitycznej syntezy butadienu z alkoholu etylowego otrzymuje się mieszaninę zawierającą poza butadienem węglowodory nasycone i nienasycone, prawie wyłącznie o normalnym łańcuchu węglowym, alkohole, etery, aldehydy i ketony. Po oddzieleniu butadienu i innych związków gazowych w pokojowej temperaturze pozostaje mieszanina o zakresie temperatur wrzenia 20-150°C, zawierająca między innymi węglowodory o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, głównie heksadien — 2,4 i pentadien — 1,3, czyli piperylen, w postaci izomerów cis i trans. Rozfrakcjonowanie tej skomplikowanej mieszaniny jest praktycznie niemożliwe. Zużytkowanie jej napotyka na duże trudności; stosuje się ją częściowo jako paliwo motorowe, do wyrobu lakierów oraz faktysy dla przemysłu gumowego.

Bezwodniki kwasowe wytwarza się według wynalazku przez reakcję bezwodnika maleinowego z dienami zawartymi w całej mieszaninie, lub też — w poszczególnych jej frakcjach wydzielanych przez destylację i zawierających większą ilość odpowiedniego dienu. Można zwłaszcza stosować frakcję o temperaturze 70—80°C o stosunkowo wysokiej zawartości heksadienu — 2,4, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę bezwodników zawierającą głównie bezwodnik kwasu 3,6-dwumetylo-1,2,3,6-czterowodoroftalowego.

Proces wytwarzania można prowadzić w ten sposób, że do stopionego bezwodnika maleinowego wkrapla się przy ciągłym mieszanii i chłodzeniu mieszaninę ubocznych produktów z syntezy butadienu lub jej frakcję, przy czym zachodzi egzotermiczna reakcja. Po wkropleniu całej ilości mieszaniny wygrzewa się mieszaninę reakcyjną pod chłodnicą zwrotną, po czym oddestylowuje się nieprzereagowane składniki początkowo pod normalnym, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Można również do ogrzanej mieszaniny ubocznych produktów z syntezy butadienu lub jej frakcji wkropić stopiony bezwodnik maleinowy lub jego roztwór w obojętnym rozpuszczalniku albo dodać porcjami stały bezwodnik maleinowy przy ciągłym mieszanii i w razie potrzeby — chłodzeniu. Po dodaniu całej ilości bezwodnika maleinowego postępuje się analogicznie jak w pierwszym przypadku, przy czym ewentualnie wprowadzony z bezwodnikiem maleinowym obojętny rozpuszczalnik oddziela się również przez destylację.

W obu przypadkach otrzymuje się po oddestylowaniu nieprzereagowanych substancji stopioną mieszaninę bezwodników kwasowych, pochodnych bezwodnika kwasu 1,2,3,6-czterowodoroftalowego, podstawionych grupami alkilowymi przede wszystkim w pozycjach 3 i 6.

W celu uniknięcia pozostawiania nieprzereagowanego bezwodnika maleinowego, mieszaninę produktów ubocznych z syntezy butadienu bierze się w takiej ilości, aby ilość węglowodórów zdolnych do reakcji dienowej była w przeliczeniu na bezwodnik maleinowy większa od stechiometrycznej.

Przykład I. Do 10 kg mieszaniny ubocznych produktów syntezy butadienu z alkoholu etylowego, umieszczonej w reaktorze wyposażonym w płaszcz parowo-wodny, termometr, mieszadło i chłodnicę zwrotną, ogrzanej do temperatury 80°C, wkrapla się stopiony bezwodnik maleinowy w ilości 2,5 kg. W czasie wkrapiania zachodzi egzotermiczna reakcja, tak że zawartość reaktora trzeba chłodzić. Po zakończeniu reakcji temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się do 100°C. Po 15 min. wygrzewania oddestylowuje się nieprzereagowane składniki najpierw pod normalnym, a następnie — pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 4,5 kg mieszaniny pochodnych bezwodnika czterowodoroftalowego w postaci dość lepkiej cieczy, stopniowo krystalizującej po oziębieniu.

Przykład II. W reaktorze wyposażonym w mieszadło, termometr, płaszcz parowo-wodny i chłodnicę zwrotną umieszcza się 50 kg bezwodnika maleinowego. Zawartość reaktora ogrzewa się do stopienia bezwodnika maleinowego, po czym uruchamia się mieszadło i doprowadza się temperaturę zawartości do 60°C. Do stopionego bezwodnika maleinowego, wkrapla się powoli przy ciągłym mieszanii i silnym chłodzeniu 100 kg frakcji odebranej w granicach 70°C — 90°C przy destylacji ubocznych produktów syntezy butadienu z alkoholu etylowego.

Szybkość wkrapiania reguluje się tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej utrzymywała się w granicach 50 — 60°C. Po zakończeniu wkrapiania ogrzewa się mieszaninę w ciągu 15 min w temperaturze wrzenia, po czym oddestylowuje się nieprzereagowane składniki początkowo pod normalnym, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Stopiona i powoli krystalizująca po oziębieniu (często dopiero po kilku dniach) mieszanina w ilości 93 kg składa

się głównie z bezwodnika kwasu 3,6-dwumetylo-1,2,3,6-czterowodoroftalowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezwodników kwasowych przez reakcję dienową bezwodnika maleinowego z węglowodorami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, znamienny tym, że jako węglowodory stosuje się mieszaninę ciekłych produktów ubocznych powstających przy syntezie butadienu z alkoholu etylowego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako węglowodory stosuje się jedną z frakcji mieszaniny ciekłych produktów ubocznych powstających przy syntezie butadienu z alkoholu etylowego, zwłaszcza frakcję odebraną w granicach 70°—90°C, zawierającą głównie heksadien -2,4.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się mieszaninę produktów ubocznych w takiej ilości, aby ilość dienu była większa od stechiometrycznej, a po reakcji oddestylowuje się nadmiar dienu wraz z innymi nieprzereagowanymi związkami.

Instytut Tworzyw Sztucznych