

429574

27 MAR 1950



PATENTE DE INVENCION

SCC 327

C07C; C08G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA MEZCLA DE BAJO PUNTO DE FUSION
DE ANHIDRIDOS HOMOLOGOS DEL ANHIDRIDO TETRAHIDROFTALICO.-

Solicitante: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES, entidad francesa,
residente en Tour Aurore, 92080 PARIS LA DEFENSE;
Francia.-

El presente invento se refiere a un procedimiento de fabricación de anhídridos homólogos del anhídrido tetrahidroftálico por acción del anhídrido maléico sobre una mezcla de hidrocarburos en C5 que contienen como constituyentes

5. reactivos el ciclopentadieno, el isopreno y el piperileno-



5. trans así como otros hidrocarburos saturados, etilénicos y diénicos. Se refiere igualmente a la mezcla de anhídridos de bajo punto de fusión obtenida por este procedimiento y sus aplicaciones en el campo de los agentes termoendurecibles, en particular como endurecedor de resinas epoxi.

10. Conocido es ya el sistema de hacer reaccionar el anhídrido maléico líquido con cada uno de los tres dienos citados anteriormente. Estas reacciones se producen con un rendimiento casi cuantitativo y conducen respectivamente al anhídrido entometileno-tetrahidroftálico, anhídrido del ácido biciclo[2,2,1]hepteno-5 dicarboxílico-2,3 a partir del ciclo-
15. pentadieno, al anhídrido metil-4-tetrahidroftálico a partir del isopreno y al anhídrido metil-3 tetrahidroftálico a partir del piperileno-trans. Más recientemente, se han obtenido mezclas de anhídridos metil-tetrahidroftálicos a partir de fracciones antes separadas de ciclopentadieno o al menos empobrecidas en cuanto a este hidrocarburo. Es en efecto difícil
20. hacer reaccionar cuantitativamente en la misma operación dienos de reactividades tan diferentes como el ciclopentadieno, el isopreno y el piperileno. Por otra parte, en los procedimientos de la técnica anterior, cuando se partía de fracciones que contenían piperileno-cis así como ciertos hidrocarburos etilénicos, el producto obtenido se ensuciaba con productos de polimerización de estos hidrocarburos o de copolimerización
25. de estos hidrocarburos con anhídrido maléico, lo que obligaba a operar en atmósfera inerte en presencia de inhibidor de reacción radicalar y purificar el producto obtenido.

30. La firma solicitante ha puesto a punto un procedimiento continuo que permite un agotamiento prácticamente total de los dienos reactivos de una fracción de hidrocarburos



5. en C5 tal como una fracción de destilación de una esencia de pirólisis o de vapoc cracking de nafta que contiene del orden de 50% de dienos reactivos, siendo el mismo el orden de magnitud de las cantidades de ciclopentadieno, de isopreno y de piperileno, con una formación insignificante de sub-productos y que conduce a una mezcla de anhídridos directamente utilizable en el campo de los agentes termo-endurecibles.

10. El procedimiento según el invento consiste en hacer circular, en un reactor a contra-corriente, el anhídrido maléico fundido y la fracción en C5 a una temperatura comprendida entre 100 y 130°C, en regular las condiciones de caudal y eventualmente de temperatura de tal manera que no quede más que muy poca cantidad de dienos reactivos en la fracción C5 a la salida, lo que corresponde a la reacción de al menos la
15. cantidad estequiométrica de anhídrido maléico con relación al conjunto de los dienos presentes, en recoger la mezcla de anhídridos así formada y eventualmente desgasificarla, por ejemplo por calentamiento a 160-180°C. Se ha comprobado que, en estas condiciones, no se formaban prácticamente productos
20. de polimerización y de copolimerización de los hidrocarburos insaturados, incluso en ausencia de inhibidor de reacción radical.

25. El producto así obtenido, que contiene en general de 30 a 50% aproximadamente de anhídrido endometileno-tetrahidroftálico, de 30 a 45% de anhídrido metil-4 tetrahidroftálico y de 10 a 25% de anhídrido metil-3 tetrahidroftálico, posee un punto de fusión comprendido entre 40 y 60°C, lo que hace su utilización ventajosa en el campo de las resinas epoxi, como endurecedor. Este punto de fusión puede por lo demás
30. también bajarse mezclando el producto con otros anhídridos de



5. bajo punto de fusión tales como el anhídrido hexahidrotálico. Por otra parte, estos anhídridos mezclados con una resina epoxi líquida de índice débil, por ejemplo de equivalente epoxi 200, dá un producto cuya viscosidad es más reducida que la de los dos componentes y que puede almacenarse durante un periodo de varios meses sin gelificar.

EJEMPLO DE PREPARACION

10. Se utiliza una fracción C5 procedente de un vapocra-
cking y que contiene aproximadamente 50% de dienos reactivos
con 19,38% de isopreno, 12,87% de piperileno y 19,51% de ci-
clopentadieno. Un reactor, constituido por un tubo de acero
inoxidable de diámetro interior de 38 mm y de un largo de
2.000 mm dotado de una doble pared y calorifugado exterior-
mente, es alimentado en cabeza por anhídrido maléico fundido
15. con un caudal de 430 g/h y la cola por la fracción C5 con
un caudal de 748 g/h. Se hace arrancar la reacción por circu-
lación de vapor expandido a aproximadamente 102°C en la doble
envoltura y se efectúa a temperatura casi constante retirando
una parte del calor de reacción por vaporización de los C5.
20. La temperatura del reactor (medida en el 1/3 inferior) se es-
tablece hacia 102-105°C (ligeramente por encima de la tempera-
tura de la doble pared). La salida del producto bruto (mezcla
de anhídridos) se efectúa bien por extracción con bomba, bien
por un sistema de sifonado aprovechando, en este último caso,
25. la diferencia de carga manométrica entre el líquido cargado
de burbujas del reactor y el líquido del sifón. Se obtiene
722 g/h de una mezcla de anhídridos que tras desgasificación
a 180°C durante 2 horas posee un punto de fusión de 50-60°C.
Esta mezcla contiene menos de 1% de anhídrido maléico. Su
30. índice de ácido es de 680 y su contenido en ácido libre de 1,2%.



Contiene menos de 1,5% de productos no destilables y el análisis cromatográfico de la fracción destilable indica la composición siguiente:

- 5. anhídrido endometileno-tetrahidroftálico: 45,4%
- anhídrido metil-4 tetrahidroftálico : 39,65%
- anhídrido metil-3 tetrahidroftálico : 13,43%
- otros isómeros de anhídrido metil-tetrahidroftálico : 0,54%
- constituyentes ligeros y constituyentes no identificados : 0,98%

Por otra parte, el balance de los dienos a la entrada y a la salida del reactor es el siguiente:

	<u>Entrada</u>	<u>Salida</u>
Caudal (g/h)	748	418
15. Constituyentes (%)		
Isopreno	19,38	4,45
Piperileno	12,87	10,15
Ciclopentadieno	18,51	-
Total dienos	50,76	14,60

20. Se dosifica el isopreno en la fracción C5 de salida para seguir la reacción y regular el caudal.

25. Bien entendido, puede hacerse la reacción voluntariamente incompleta si se desea utilizar una parte del isopreno y del piperileno para un uso diferente, o por el contrario rebajar algo la mezcla inicial en ciclopentadieno dimerizando una parte de este último, como es conocido en sí.

EJEMPLO DE APLICACION

30. Se ha utilizado una mezcla obtenida por el procedimiento según el invento que contenía aproximadamente 35% de anhídrido endometileno tetrahidroftálico y 65% de anhídridos me-



til-3 y 4-tetrahidroftálicos.

5. Se han tomado 90 partes en peso de esta mezcla por 100 partes en peso de una resina epoxi de equivalente epoxi de aproximadamente 200 y de viscosidad de aproximadamente 120 poises a 25°C. La nueva mezcla así obtenida tenía una viscosidad de 16 poises a 25°C y permaneció líquida durante el periodo de almacenamiento a esta temperatura. (Todavía permanece líquida al cabo de 3 meses y su viscosidad es entonces de 33 poises).

10. Se ha procedido a efectuar dos pruebas: a 25°C y a 150°C en presencia de un acelerador amino terciario.

A 25°C, esta composición ha gelificado al cabo de un mes con 0,3 parte de acelerador por 100 partes de resina.

15. A 150°C, se ha obtenido un tiempo de gel comprendido entre 16 minutos y 2 minutos para proporciones de acelerador comprendidas respectivamente entre 0,1 y 1 parte por 100 partes de resina y en particular un tiempo de gel de 9 minutos para 0,3 parte de acelerador.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 27 de Agosto de 1.973, bajo el número 73 30957; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO

25.

30.



PARA PREPARAR UNA MEZCLA DE BAJO PUNTO DE FUSION DE ANHIDRIDOS HOMOLOGOS DEL ANHIDRIDO TETRAHIDROFTALICO; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para preparar una mezcla de bajo punto de fusión de anhídridos homólogos del anhídrido tetrahidroftálico, a partir de una fracción petroleoquímica en C5 que contiene ciclopentadieno, isopreno y piperileno en cantidad del mismo orden de magnitud, así como de otras fracciones de hidrocarburos insaturados en C6 tales como fracciones procedentes del vapo cracking o de la pirólisis de nafta, caracterizado porque se hace reaccionar, en contracorriente, anhídrido maléico fundido sobre la totalidad de la fracción en C5; se regulan las condiciones de temperatura y de caudal a fin de tener una reacción esencialmente completa; y se recoge la mezcla de anhídridos de bajo punto de fusión así obtenida.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la reacción entre 100°C y 130°C.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se regulan las condiciones de caudal para hacer reaccionar al menos la cantidad estequiométrica de anhídrido maléico con relación al conjunto de los dienos puestos en reacción.
20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se alimenta un reactor en cabeza de columna con anhídrido maléico, en cola de columna con la fracción en C5 y se recoge la mezcla de anhídridos en cola de la columna y la fracción en C5 consumida en cabeza de la columna.
25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla de anhídridos obtenida se desgasifica por calentamiento.
- 30.



6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el calentamiento se efectúa entre 160° y 180°C.

5. 7.- Procedimiento para preparar una mezcla de bajo punto de fusión de anhídridos homólogos del anhídrido tetrahidroftálico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid,

23 AGO 1974
SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES.

Re p. Firmado. L. Garcia Ferraz