



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita  
(22) Prihlásené 17 03 78  
(21) PV 1688 - 78

(40) Zverejnené 17 09 79  
(45) Vydané 01 9 82

198 676

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> G 07 C 179/035

(75)

Autor vynálezu HRONEC MILAN CSc., ing. a VESELÝ VÁCLAV DrSc., prof., ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy dikumylperoxidu

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy dikumylperoxidu reakciou kuménhydroperoxidu alebo jeho roztokov a kyslíka za katalytického účinku solí alebo organokovových zlúčenin železa.

Dikumylperoxid podobne ako mnoho ďalších organických peroxidov možno pripraviť viacerými postupmi. Dosiaľ sa vychádza z príslušného hydroperoxidu alebo organokovovej zlúčeniny prípadne samotného uhľovodíka. Hydroperoxidy alebo peroxid vodíka ľahko reagujú s terciálnymi resp. inými rezonančne stabilizovanými karboniovými iónmi, ktoré sa vytvárajú účinkom katalytických množstiev kyselín na alkeny, alkoholy, étery, estery alebo hydroperoxidy a pritom ako produkty vznikajú peroxidy. Reakčné podmienky sa menia podľa použitých reagentov, pričom týmto spôsobom možno pripraviť aj asymetrické peroxidy.

Vznik peroxidov priamo oxidáciou uhľovodíkov je obmedzený na prípady, keď vznikajúce radikály sú vysoko stabilné. Výhodnejšia je syntéza z hydroperoxidov katalyzovaná kovovými iónmi. Ako katalyzátory sa používajú soli medi, kobaltu, mangánu, olova alebo komplexy ruténia. Alkoxy-radikály vznikajúce pri tomto rozklade vzájomne interagujú za vzniku alkoxy-radikálov, ktoré rekombináciou poskytujú prevažne peroxidy a to v závislosti od prostredia, teploty a štruktúry alkoxy-radikálu.

Podstata spôsobu prípravy dikumylperoxidu reakciou kuménhydroperoxidu alebo jeho roztokov v alifatických alebo aromatických uhľovodíkoch a alkoholoch, chlorovaných uhľovodíkoch prípadne v oxidačnej zmesi z výroby kuménhydroperoxidu resp. jej vákúových koncentrátov

198 878

alebo v zmesi rozpúšťadiel podľa vynálezu spočíva v tom, že reakcia sa uskutočňuje v prítomnosti kyslíka prípadne iného plynu obsahujúceho kyslík za katalytického účinku solí alebo organokovových zlúčenín železa.

Reakcia sa uskutočňuje pri teplotách kedy ešte nedochádza k výraznejšiemu termickému homolytickému rozkladu hydroperoxidu, obvykle v intervale 60 až 125°C. Koncentrácia kuménhydroperoxidu je závislá od použitého rozpúšťadla a pohybuje sa od 0,1 do 96%. Rozpúšťadlom môžu byť alifatické alebo aromatické uhľovodíky a alkoholy, chlorované uhľovodíky, oxidačná zmes z výroby kuménhydroperoxidu a jej vákové koncentráty alebo zmesi niekoľkých rozpúšťadiel. S nízkymi koncentraciami kuménhydroperoxidu sa môže pracovať v kuméne, kde v priebehu reakcie dochádza k jeho oxidácii, čím sa výťažok dikumylperoxidu v porovnaní s východiskovým množstvom kuménhydroperoxidu podstatne zvyšuje. V takomto prípade počiatočné množstvo kuménhydroperoxidu v kuméne funguje ako iniciátor reakcie. V prípade vysoko koncentrovaných roztokov kuménhydroperoxidu je možné postupovať tak, že na reakciu sa použije len časť koncentrovaného roztoku kuménhydroperoxidu a ďalšia časť sa pridá po určitej dobe alebo periodicky po menších dávkach, čím sa dosiahne väčšej bezpečnosti.

Katalyzátory sú obyčajne vo forme rozpustnej v reakčnom prostredí vo forme solí alifatických alebo aromatických karboxylových kyselín, acetylacetonátov, síranov, chelátov, komplexov (napr. typu  $FeX_2Py_2$ , kde X je halogén ap.) a používajú sa v množstve 0,001 až 2% hm železa. Reakčná doba je určovaná experimentálnymi podmienkami a pohybuje sa od 1 do 8 hodín. Dôležité je tiež udržiavať intenzívny styk medzi kvapalnou a plynnou fázou. Dosahuje sa to vhodnou konštrukciou reaktora s intenzívnym premiešavaním fáz či už samotným plynom obsahujúcim molekulový kyslík alebo kombináciou s rôznymi typmi rozpúšťadiel.

Výhody spôsobu prípravy dikumylperoxidu podľa vynálezu spočívajú okrem iného v tom, že je jednoduchý a ekonomicky nenáročný.

#### P r í k l a d 1

V roztoku obsahujúcom 7,6 % hm kuménhydroperoxidu a 0,4% hm kumylalkoholu v kuméne sa rozpustí kaprinát železnatý v množstve 0,35 % hm. Po vyhriatí roztoku na 94°C sa za intenzívneho premiešavania vháňa do zmesi vzduch v množstve 145 litrov/h počítané na 1 l reakčnej zmesi. Po 6,5 hodinách reakcie vzniklo 21,7% hm dikumylperoxidu, 12,5 % hm acetofenónu a 22,2 % hm kumylalkoholu. V neprítomnosti katalyzátora pri týchto podmienkach dikumylperoxid vôbec nevzniká.

#### P r í k l a d 2

Kuménhydroperoxid obsahujúci 8,0 % hm kumylalkoholu a 0,1 % hm acetofenónu sa zmieša s izooktánom v objemovom pomere 2,5:1. K tejto zmesi sa pridá 280 ppm železa vo forme solí mastných kyselín a celá zmes sa vyhreje na 97°C. Po dosiahnutí tejto teploty sa za miešania zavádza do zmesi kyslík rýchlosťou 100 l/h na 1 l roztoku. V priebehu reakcie sa rozpúšťadlo postupne oddestiluje. Po 3 hodinách trvania pokusu výsledná zmes obsahovala 91,6 % hm dikumylperoxidu, 2,1% hm acetofenónu, 5,2 % hm kumylalkoholu a 1,1 % hm iných látok.

## P r í k l a d 3

Kuménhydroperoxid obsahujúci 8,0 % hm kumylalkoholu, 0,1 % hm acetofenónu a 0,04 % hm  $Fe^{++}$  reaguje pri teplote  $97^{\circ}C$  a prietoku vzduchu 120 l/h na 1 l roztoku 3,5 hodiny. Potom sa k zmesi pridá ďalší kuménhydroperoxid s čistotou ako má východiskový roztok bez katalyzátora a to v polovičnom množstve ako pôvodná násada. Po ďalších 3 hodinách reakcie pri rovnakých podmienkach reakčná zmes obsahovala 90,6% hm. dikumylperoxidu, 4,0% hm acetofenónu, 4,1 % hm kumylalkoholu a zbytok tvorili iné látky.

## P r í k l a d 4

Roztok 28,6% hm kuménhydroperoxidu v kuméne obsahujúci 1,8% hm kumylalkoholu a 0,25% hm acetylacetonátu železitého sa nechá reagovať 4 hodiny pri teplote  $103^{\circ}C$  a prietoku vzduchu 100 l/h na 1 l roztoku. Po tejto dobe vznikol dikumylperoxid v množstve 21,1 % hm.

Dikumylperoxid podobne ako mnohé peroxidické zlúčeniny možno použiť ako zdroj voľných radikálov pri polymerizačných reakciách nenasýtených látok alebo ako zosieťovacie činidlo v gumárenskom priemysle.

## P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy dikumylperoxidu reakciou kuménhydroperoxidu alebo jeho roztokov v alifatických alebo aromatických uhľovodíkov, alkoholoch, chlorovaných uhľovodíkoch prípadne v oxidačnej zmesi z výroby kuménhydroperoxidu resp. jej vákuových koncentrátov alebo v zmesi rozpúšťadiel vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutočňuje v prítomnosti kyslíka prípadne iného plynu obsahujúceho kyslík za katalytického účinku solí alebo organokovových zlúčenín železa.