



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

224 167 ✓

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 31 03 81

(21) PV 2370-81

(51) Int. Cl.³ C 07 C 179/06

(40) Zverejnené 29 04 83

(45) Vydané 01 07 84

(75)

Autor vynálezu MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY MOJŽIŠ TEODOR ing., PRIEVIDZA
RUSINA MIROSLAV ing., PRIEVIDZA TRIBULÍK JÁN ing., PRIEVIDZA
PORUBSKÝ JURAJ ing. CSc., BRATISLAVA KOMČRA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA
GLEVITZKÝ EDMUND ing., PRIEVIDZA
SMEJKAL VÁCLAV ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby zmiesných peroxidov a/alebo zmesí peroxidov

Vynález sa týka spôsobu výroby zmesných organických peroxidov a/alebo zmesí organických peroxidov požadovaného zloženia v rozpúšťadlách, v závislosti od optimálnych potrieb aplikácie,

resp. od optimálnych reakčných podmienok ich aplikácie, najmä na iniciáciu voľnoradikálových reakcií, ako polymerizácií, kopolymerizácií a pod.

Známa je výroba dialkylperoxydikarbonátov z chlór-mravčanov alkylnatých, peroxidu vodíka a hydroxidu sodného pri teplotách -10 až $+30$ °C pri pH 8 až 14 za miešania, pričom ako extrakčné činidlá sa používajú bezvodíkové halogénuhľovodíky, napr. tetrachlórmetán (DAS 1 265 154; DAS 1 259 325), ďalej dietyléter (USA pat. 2 374 789) a aromatické uhľovodíky (maďarský patent 153 373; cit. v knihe: Antonovskij V. L., Organičeskije perekisnyje iniciatory, str. 249-253. Izdatel'stvo "Chimija", Moskva /1972/). Avšak popri mnohých prednostiach nevýhodou bezvodíkových polyhalogénalkánov je skutočnosť, že pôsobia aj ako účinné prenášače, najmä zabudovávaním do makromolekúl (napr. polyvinylchloridu) znižujú ich tepelnú stabilitu. Dietyléter vysokou tenziou pár sťažuje manipuláciu s roztokmi a navyše je citlivý na tvorbu hydroperoxidov.

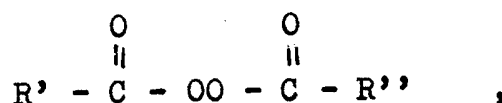
Zaujímavá je ešte syntéza zmesných organických peroxidov z chlór-mravčanov alkylnatých i acylchloridov a peroxidu vodíka s hydroxidom sodným pri teplote -10 až $+10$ °C. Vytvorené organické peroxidy pri teplote okolo 1 °C sa extrahujú petroléterom. Do vodného roztoku sa prípadne za účelom zlepšenia styku fáz pridávajú aniónové povrchovoaktívne látky, ako laurylsíran sodný alebo dodecylbenzénsulfon sodný (rakúsky patent 292 659). Nevýhodou sú obmedzené rozpustnosti vytvorených zmesných organických peroxidov, vysoká tenzia pár petroléteru, rýchly pokles výťažkov so stúpajúcou teplotou z 85,1 % pri teplote 1 °C na 57 % pri 25 °C a 50,4 % pri teplote 38 °C. Vo všeobecnosti sa pri syntéze perkarbonátov z chlór-mravčanov a peroxidu vodíka v alkalickom prostredí obvykle pridáva do reakčného prostredia rozpúšťadlo, ktoré sa potom odstraňuje vymytím

224 167

vodou alebo za vákua, resp. sa robí rekryštalizácia, napr. z pentánu (USA pat. 3 499 919).

Zaujímavé je riešenie (čs. aut. osvedč. 175 908) výroby organických peroxidov z východiskových surovín, t. j. acylchloridov, chlórmmravčanov alkylntých, peroxidu vodíka a hydroxidu alkalických kovov, resp. peroxidov alkalických kovov, vo forme roztokov v organických rozpúšťadlách. Avšak dáva sa prednosť dávkovaniu acylchloridov a chlórmmravčanov alkylntých do vodného roztoku peroxidov alkalických kovov, čím sa dosahujú nižšie výťažky organických peroxidov. Tieto nedostatky odstraňuje a prednosti známych spôsobov využíva spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby zmesných peroxidov a/alebo zmesí peroxidov obecného vzorca



v ktorom

R' = alkyl, alkoxy, s rovným alebo rozvetveným reťazcom s počtom atómov uhlíka 2 až 18, CH₂=CHCH₂O-, halogenované alkyly C₁ až C₄, cyklohexyl, alkylcyklohexyl C₇ až C₁₂, benzyl, fenyl, halogenovaný fenyl,

R'' = fenyl, halogenovaný fenyl, benzyl, alkylbenzyl, cyklohexyl, alkylcyklohexyl C₇ až C₁₂, alkylskupina s rovným alebo rozvetveným reťazcom o počte atómov uhlíka 2 až 20, alkoxy skupina o počte atómov uhlíka 4 až 18, vinyl, krotyl, CH₂=CHCH₂O-,

vo forme roztokov v organických rozpúšťadlách pri teplote -20 až +60 °C, reakciou halogenidov karboxylových kyselín obecného vzorca R'COX a/alebo esterov halogénkarboxylových kyselín obecného vzorca R''OCOX, v ktorých X = atóm chlóru alebo brómu, s peroxidom vodíka v alkalickom prostredí a/alebo peroxidu alkalického kovu, prípadne

peroxidu alkalického zeminy, za účinného miešania, prípadne tiež za spolupôsobenia pomocných látok, uskutočňuje tak, že do vodného roztoku peroxidu alkalického kovu alebo zmesi peroxidov alkalických kovov sa pridávajú súčasne alebo jednotlivo pretržite, polopretržite alebo kontinuálne aspoň dve rôzne látky obecného vzorca $R'COX$ a/alebo $R''OCOX$ a organické rozpúšťadlo, alebo opačne, do zmesi aspoň dvoch rôznych látok obecného vzorca $R'COX$ a/alebo $R''OCOX$ a organického rozpúšťadla s teplotou varu nad $70^{\circ}C$ sa pridáva vodný roztok peroxidu alkalického kovu alebo zmesi peroxidov alkalických kovov, pričom teplota reakčného prostredia sa udržiava pri teplote -10 až $+50^{\circ}C$, s výhodou 0 až $30^{\circ}C$, pričom spravidla buď po vyreagovaní aspoň 90 % peroxidu alkalického kovu alebo 90 % organických látok obecného vzorca $R'COX$ a/alebo $R''OCOX$ sa 10 až 100 % vodnej fázy oddeľuje, pričom v organickej fáze prítomná zmes organických peroxidov sa prípadne upravuje fyzikálnymi alebo fyzikálno-chemickými metódami, ako vysušovaním, oddestilovaním vedľajších podielov za zníženého tlaku, vymrazovaním, prídavkami voduodnímajúcich činidiel alebo adsorpčných činidiel.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu sú jednak vysoké výťažky organických peroxidov, jednak možnosť pripravovať zmesné peroxidy a zmesi organických peroxidov s rôznym polčasom rozpadu, čo umožňuje technicky optimálne využiť generované radikály vo voľnoradikálových syntézach a procesoch, ako napr. pri polymerizácii vinylových monomérov, etylénu a pod. Ďalej skutočnosť, že sa súčasne s roztokom organických peroxidov dostávajú do reakčného prostredia voľnoradikálových reakcií (polymerizácií, kopolymerizácií, štiepenia a pod.) aj potrebné rozpúšťadlá (napr. parafinické, resp. izoparafinické oleje do vysokotlakovkej polymerizácie etylénu), prenášače, napr. trichlóretylén

224 187

do suspenznej polymerizácie vinylchloridu, modifikátory (napr. vyššie mastné alkoholy), prípadne aj komonoméry a pod. V neposlednom rade výhodou je nielen bezpečnosť výroby roztokov organických peroxidov, ale aj manipulácie s nimi, ako aj skutočnosť, že prítomnosťou vody sa ľahko oddeľujú zo surových reakčných produktov halogenidy alkalických kovov alebo zemín.

Pomocnými látkami pri výrobe zmesných a/alebo zmesí organických peroxidov podľa tohto vynálezu sú jednak inhibítory či "lapače" radikálov (nitroaromatické zlúčeniny, ako napr. nitrobenzén, dinitrobenzén, nitrotoluén, fenoly, polyfenoly, fenotiazín, hydroxylamín a pod.), ďalej stabilizátory, ako sú síran horečnatý, uhličitán vápenatý, uhličitán horečnatý a pod., potom povrchovoaktívne látky, ako sú neiónové tenzidy, hydroxyalkylcelulózy, ako napr. hydroxyetyloelulóza, alkylhydroxyalkylcelulózy, ako napr. metylhydroxypropylcelulóza, aniónové tenzidy a pod.

Ako organické rozpúšťadlá s teplotou varu nad 70 °C prichádzajú do úvahy predovšetkým aromatické uhl'ovodíky, v ktorých sa finálne organické peroxidy dobre rozpúšťajú, najvhodnejšie z technicko-ekonomického hľadiska sa javia toluén, xylény, etylbenzén, kumén, diizopropylbenzény, dietylbenzény a pod., ďalej alkénické, alkánické a nafténické uhl'ovodíky o počte uhlíkov v molekule nad 6, najmä však nad 9, potom nasýtené, ale aj nenasýtené alkoholy. Možno použiť aj chlórované uhl'ovodíky, aj keď tieto sú pre väčšinu do úvahy prichádzajúcich aplikácií najmenej vhodné.

Pod úpravou fyzikálnymi alebo fyzikálno-chemickými metódami sa navyše rozumie aj úprava na aplikovateľnú, najčastejšie transportovateľnú formu, akou je úprava roztoku zmesi peroxidov, napr. koncentrácie na požadovanú hodnotu, pridávanie stabilizátorov, príprava vodných emulzií z organických roztokov peroxidov, vrátane eventuálneho pridania ďalších peroxidov, odstránenie kvapalných a prípadne pevných nečistôt, vlhkosti (ak napr. sa zmesné peroxidy majú použiť na vysokotlakovú polymerizáciu etylénu), o-

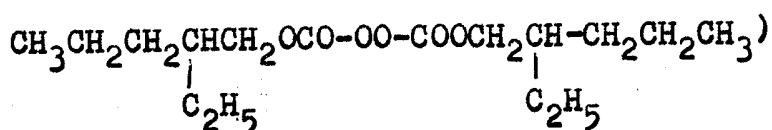
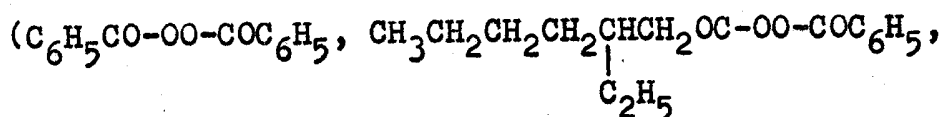
patrenie inertnou atmosférou, pridávanie farbív na odlíšenie rôznych druhov roztokov peroxidov i manipulačných kvapalín, vrátane balenia, ap. Spôsob výroby podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať diskontinuálne, polokontinuálne alebo kontinuálne.

Ďalšie podrobnosti a výhody spôsobu výroby podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do skleneného reaktora o objeme 1 dm^3 opatreného miešadlom (250 ot/min), teplomerom a chladiacim hadom a prívodmi na pridávanie komponentov a výpustným ventilom na spodu reaktora sa naďavkuje 1,2 mólu chlórmmravčanu 2-etylhexylnatého (231,2 g ako 100 %-ného) a 0,3 mólu benzoylchloridu (42,2 g ako 100 %-ného) a 150 cm^3 xylénov. V osobitnej nádobe sa pripraví vodný roztok peroxidu sodíka o koncentrácii $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ v množstve 1 dm^3 , a to zmiešaním $0,8 \text{ dm}^3$ demineralizovanej vody, 5 cm^3 vodného roztoku síranu horečnatého o konc. 20 % hmot. ako stabilizátora, 163,3 g vodného roztoku hydroxidu sodného o konc. 49 % hmot. (2 móly) a 113,4 g peroxidu vodíka o konc. 30 % hmot. (1 mól). Počas miešania obsahu skleneného reaktora začne sa do neho pridávať prvá dávka 500 cm^3 vodného roztoku peroxidu sodíka takou rýchlosťou, aby reakčná teplota neprevýšila 30°C . Po 80 min od začiatku pridávania vodného roztoku peroxidu sodíka sa reakčná zmes schladí na teplotu 20°C a odstaví sa miešanie. Vydelená spodná vodná fáza sa oddelí. Potom zasa sa spustí miešanie a chladenie a začne sa pridávať druhá 500 cm^3 dávka vodného roztoku peroxidu sodíka. Reakčná teplota sa udržiava pri teplote 30°C počas 100 min od začiatku pridávania druhej časti peroxidu sodíka. Nato sa obsah reaktora ochladí na 20°C , zastaví sa miešanie, oddelí sa spodná vodná vrstva a vrchná organická fáza, obsahujúca roztok troch organických peroxidov

224 167



v xyléne sa analyzuje. Vyrobí sa tak 380 cm³ zmesi uvedených peroxidov o konc. 65,2 % hmot. (počítané ako čistý di-2-etylhexylperoxydikarbonát), resp. 1,76 mol.dm⁻³ xylénu. Potom sa roztok riedi xylénom na konc. 50 % hmot., počítané ako di-2-etylhexylperoxydikarbonát, čo zodpovedá koncentrácii 1,35 mol.dm⁻³ organických peroxidov.

Výťažok organických peroxidov na spotrebovaný chlórmmravčan 2-etylhexylnatý a benzoylchlorid je 89,3 %. Takto získaný xylénový roztok iniciátorov, či už hneď po príprave alebo po zriedení, je možné stabilizovať prídavkami známych inhibítorov, ako fenolu a jeho derivátov, nitrozlúčenín ap., a tiež prifarbiť za účelom rozlíšenia podobných roztokov.

Príklad 2

Do skleneného reaktora o objeme 100 dm³ opatreného miešadlom, chladiacim hadom a teplomernou jímkou, ďalej otvormi na pridávanie reakčných komponentov na vrchu víka a spodnou výpusťou, sa naďavkuje 80 mólov (15,414 kg ako 100 %-ný) chlórmmravčanu 2-etylhexylnatého, 20 mólov (2,811 kg ako 100 %-ný) benzoylchloridu a 10 dm³ xylénu. V osobitnej nádobe sa pripraví vodný roztok peroxidu sodíka zmiešaním komponentov: 50 dm³ demineralizovanej vody, 0,65 dm³ vodného roztoku síranu horečnatého o konc. 10 % hmot. (= 65 g), 10,61 kg vodného roztoku hydroxidu sodného o konc. 49 % (= 5,199 kg ako 100 %-ný, t. j. 130 mólov) a 7,37 kg peroxidu vo-

díka o konc. 30 % hmot. (= 2,210 kg ako 100 %-ný, t. j. 65 mólov). Celkové množstvo vodného roztoku peroxidu sodíka je tak 65 dm³ a koncentrácia 1,0 mol.dm⁻³ Na₂O₂.

Do skleneného reaktora s obsahom benzoylchloridu, chlórmravčanu 2-etylhexylnatého a xylénu so spusteným miešadlom sa začne pridávať vodný roztok peroxidu sodíka tak, aby teplota reakčnej zmesi neprestúpila 30 °C. Po 120 min od začiatku pridávania vodného roztoku peroxidu sodíka sa miešanie zastaví a rozdelia sa fázy. Výťažok zmesi peroxidov činí 93,1 % (34,5 dm³ o konc. 50 % hmot., počítané na di-2-etylhexylperoxydikarbonát).

Príklad 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, len miesto 10 dm³ xylénu sa použije 20 dm³ medicínálneho minerálneho oleja, pričom navyše získaný roztok troch organických peroxidov v minerálnom oleji sa dosušuje s oxidom fosforečným, ktorý sa potom oddelí a roztok peroxidov v minerálnom oleji sa stabilizuje s 0,1 % hmot. dinitrobenzénu.

Výťažok peroxidov dosahuje 91,1 %.

Príklad 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, len s tým rozdielom, že xylén ako rozpúšťadlo sa nepridá na začiatku reakcie, ale až po 40 min od začiatku pridávania vodného roztoku peroxidu sodíka. Celková doba reakcie je 50 min a celkový výťažok organických peroxidov dosahuje 91,8 %, počítané na di-2-etylhexylperoxydikarbonát.

Príklad 5

224 167

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, ale s tým rozdielom, že celá dávka vodného roztoku peroxidu sodíka sa nadáva kuje do reaktora s miešadlom ako prvá. Do tohto za neustáleho miešania sa pridáva roztok chlórmyravanu 2-etylhexylnatého a benzoylchloridu v xyléne, pričom sa dbá, aby teplota neprevýšila 30 °C. Po 60 min reakcia skončí. Výťažok organických peroxidov dosahuje 88,6 % (počítané na použitý chlórmyravan a benzoylchlorid).

Príklad 6

Do zásobníka z nehrdzavejúcej ocele sa pripraví 80 dm³ vodného roztoku peroxidu sodíka o koncentrácii 1,5 mol.dm⁻³, zmiešaním 240 mólov hydroxidu sodného vo forme vodného roztoku o konc. 49 % v množstve 19,6 kg, ďalej 120 mólov peroxidu vodíka vo forme vodného roztoku o konc. 30 % hmot. v množstve 13,6 kg a 0,08 kg síranu horečnatého vo forme vodného roztoku o konc. 10 % hmot. (800 cm³ roztoku), ďalej 4 dm³ vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy o konc. 2 % hmot. a 50 dm³ demineralizovanej vody.

Do skleneného reaktora sa nadáva kuje 100 mólov benzoylchloridu a 100 mólov ^(2,4-)dichlórbenzoylchloridu a obsah reaktora sa začne miešať. Potom sa začne pridávať vodný roztok peroxidu sodíka tak, aby teplota neprestúpila 30 °C. Po ukončení pridávania 80 dm³ peroxidu sodíka sa nechá ešte zmes 20 min doreagovávať. Vzniknutá zmes peroxidov dibenzoylperoxidu, di-(dichlórbenzoyl)-peroxidu a benzoyl-dichlórbenzoyl-peroxidu vo forme suspenzie sa oddelí filtráciou alebo odstredením. Vlhký prášok sa môže ešte premyť metanolom,

za účelom úpravy obsahu vlhkosti. Výťažok peroxidov dosahuje 89 %.

Príklad 7

Postupuje sa podobne ako v príklade 6, len do skleneného reaktora sa okrem benzoylchloridu a dichlórbenzoylchloridu nadáva ešte 50 dm^3 xylénu. Výsledný produkt zmesi peroxidov je vo forme xylénového roztoku, pričom výťažok dosahuje 88,5 %.

Príklad 8

Postupuje sa podobne ako v príklade 6, len s tým rozdielom, že postup pridávania zložiek do reaktora je opačný. To znamená, že k 80 dm^3 vodného roztoku peroxidu sodíka o konc. $1,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ sa za miešania pomalým prúdom pridáva benzoylchlorid. Výťažok zmesi peroxidov je 87 %.

Príklad 9

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto 1,2 mólu chlórmyravanu 2-etylhexylnatého sa použije 1,2 mólu chlórmyravanu butylnatého. Výťažok zmesi peroxidov je 90 %.

Príklad 10

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto 1,2 mólu chlórmyravanu 2-etylhexylnatého sa použije chlórmyravan benzylnatý. Výťažok zmesi peroxidov je 70 %.

224 167

Príklad 11

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto chlórmyravanu 2-etylhexylnatého sa použije chlórmyravan alylnatý. Výťažok zmesi peroxidov je 68 %.

Príklad 12

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto benzoylchloridu sa použije 2,4-dichlórbenzoylchlorid. Výťažok zmesi peroxidov dosahuje 92 %.

Príklad 13

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto benzoylchloridu sa použije 0,3 mólu oktanoylchloridu. Výťažok zmesi peroxidov je 87 %.

Príklad 14

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto 1,2 mólu chlórmyravanu 2-etylhexylnatého sa použije len 0,6 mólu, ale navyše 0,6 mólu chlórmyravanu etylnatého. Výťažok zmesi organických peroxidov je 88 %.

Príklad 15

224 167

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto 1,2 mólu chlórmmravčanu 2-etylhexylnatého sa použije len 0,5 mólu, ale navyše 0,5 mólu chlórmmravčanu dodecylnatého a 0,2 mólu chlórmmravčanu benzylnatého. Výťažok zmesi organických peroxidov je 67 %.

Príklad 16

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že namiesto chlórmmravčanu 2-etylhexylnatého sa použije 1,2 mólu chlórmmravčanu hexadecylnatého (chlórmmravčanu cetylratého). Celková reakčná doba je 210 min a dosiahnutý výťažok organických peroxidov je 93 %.

Príklad 17

Postupuje sa ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že namiesto chlórmmravčanu 2-etylhexylnatého sa použije 1,2 mólu chlórmmravčanu bužoxyetylratého. Pri celkovej reakčnej dobe 90 min je dosiahnutý výťažok organických peroxidov 81 %.

Príklad 18

Postupuje sa ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že namiesto benzoylchloridu sa použije 0,3 mólu 2-etylhexanoylchloridu. Pri reakčnej teplote 10 °C a celkovej reakčnej dobe 120 min je výťažok zmesných a zmesí organických peroxidov 63 %.

Príklad 19

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že sa použijú ako východiskové chlórorganické zlúčeniny chlór-mravčan 2-chlóretylnatý (1,2 mólu) a 2-chlórpropionylchlorid (0,3 mólu). Pri reakčnej teplote 10 °C, počas 50 min sa dosiahne výťažok zmesi a zmesných organických peroxidov 74 %.

Príklad 20

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že do reakcie sa použije 1,2 mólu chlór-mravčanu cyklohexylnatého a 0,3 mólu metakryloylchloridu. Pri teplote 0 °C za reakčnú dobu 60 min sa dosiahne výťažok organických peroxidov 79 %.

Príklad 21

Postupuje sa podobne ako v príklade 6, ale s tým rozdielom, že sa do reakcie použije 100 mólov chlór-mravčanu hexadecylnatého a 100 mólov lauroylchloridu. Pri teplote 35 °C za reakčnú dobu 4 h sa dosiahne výťažok zmesi a zmesných peroxidov 88 %.

Príklad 22

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že sa na výrobu zmesných a zmesí organických peroxidov použije chlór-mravčan benzylnatý (1,2 mólu) a cyklohexánkarbonylchlorid (0,3 mólu). Pri teplote 0 °C sa počas 120 min dosiahne výťažok peroxidov 67 %.

Príklad 23

224 187

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že do reakcie sa použije 1,2 mólu 2-fenoxy-2-chlóretylchlórmravčanu ( - CH - CH₂ - O - COCl) a 0,3 mólu krotonylchloridu. Pri teplote 20 °C sa počas 150 min dosiahne výťažok zmesi organických peroxidov 72 %.

Príklad 24

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že sa na výrobu zmesi a zmesných organických peroxidov namiesto benzoylchloridu použije to isté množstvo (0,3 mólu) 2-metylbenzoylchloridu. Pri teplote 30 °C sa počas 180 min dosiahne výťažok organických peroxidov 93 %.

Príklad 25

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že miesto chlórmravčanu 2-etylhexylnatého a benzoylchloridu sa použije 1,5 mólu metakroylchloridu. Pri teplote 20 °C sa už za 20 min dosiahne výťažok dimetakroylperoxidu 92 % a pri teplote 0 °C za 30 min dosiahne sa výťažok 90 %.

Príklad 26

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto 1,2 mólu chlórmravčanu 2-etylhexylnatého sa použije chlórmravčan alylnatý.

224 187

Pri teplote 20°C sa počas 60 min dosiahne výťažok zmesi a zmesných peroxidov 89 %.

Príklad 27

Postupuje sa podobne, ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že miesto 0,3 mólu benzoylchloridu sa použije 0,3 mólu 2-metoxybenzoylchloridu, pričom pri teplote 20°C výťažok zmesných a zmesi peroxidov dosahuje 80 %.

Príklad 28

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto 0,3 mólu benzoylchloridu sa použije 0,3 mólu 2,4-dichlórbenzoylchloridu. Pri teplote 0°C sa dosiahne výťažok zmesných a zmesi peroxidov 84 %.

Príklad 29

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto chlórmyravanu 2-etylhexylnatého a benzoylchloridu sa použije 1,5 mólu 2,4-dichlórbenzoylchloridu. Pri teplote 0°C sa dosiahne výťažok bis(2,4-dichlórbenzoyl)peroxidu 90 %.

Príklad 30

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto benzoylchloridu sa použije 0,3 mólu krotonoylchloridu, pričom pri teplote

20 °C sa dosiahne výťažok zmesi a zmesných organických peroxidov 83 %.

Príklad 31

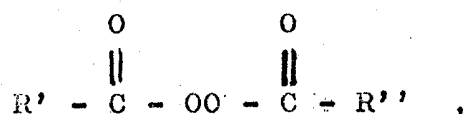
Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto uvedených východiskových chlórorganických zlúčenín sa použije 1,5 mólu 2-chlórkapryloylchloridu, pričom pri teplote 20 °C sa dosahuje výťažok bis(2-chlórkapryloyl)peroxidu 96 %.

Príklad 32

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto benzoylchloridu sa použije 0,3 mólu 2-chlórpropionylchloridu. Pri teplote 0 °C sa dosiahne výťažok zmesi peroxidov spolu so zmesnými peroxidmi 76 %.

Predmet vynálezu

1. Spôsob výroby zmesných peroxidov a/alebo zmesí peroxidov
obecného vzorca



v ktorom

$\text{R}' = \text{alkyl}$ ^{$\text{C}_2 \text{ až } \text{C}_{20}$} ~~alkoxy~~, s rovnakým alebo rozvetveným reťazcom
s počtom atómov uhlíka 2 až 18, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$, halogenova-
né alkyly C_1 až C_4 , cyklohexyl, alkylcyklohexyl C_7 až
 C_{12} , benzyl, fenyl, halogenovaný fenyl,

$\text{R}'' = \text{fenyl}$, halogenovaný fenyl, benzyl, alkylbenzyl, ^{$\text{C}_2 \text{ až } \text{C}_{12}$} ~~cyklo-~~
hexyl, alkylcyklohexyl C_7 až C_{12} , alkylskupina s rovným
alebo rozvetveným reťazcom o počte atómov uhlíka 2 až
20, alkoxy skupina o počte atómov uhlíka 4 až 18, vinyl,
krotyl, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$,

vo forme roztokov v organických rozpúšťadlách pri teplote -20
až $+60^\circ\text{C}$, reakciou halogenidov karboxylových kyselín obecné-
ho vzorca $\text{R}''\text{OCOX}$, v ktorých $\text{X} = \text{atóm chlóru alebo brómu}$,
s peroxidom vodíka v alkalickom prostredí a/alebo peroxidu
alkalického kovu, prípadne peroxidu alkalickéj zeminy, za účín-
ného miešania, prípadne tiež za spolupôsobenia pomocných látok,
vyznačujúci sa tým, že do vodného roztoku peroxidu alkalického
kovu alebo zmesi peroxidov alkalických kovov sa pridávajú sú-
časne alebo jednotlivo pretržite, polopretržite alebo konti-
nuálne aspoň dve rôzne látky obecného vzorca $\text{R}'\text{COX}$ a/alebo
 $\text{R}''\text{OCOX}$ a organické rozpúšťadlo, alebo opačne, do zmesi aspoň
dvoch rôznych látok obecného vzorca $\text{R}'\text{COX}$ a/alebo $\text{R}''\text{OCOX}$

a organického rozpúšťadla s teplotou varu nad 70°C sa pridáva vodný roztok peroxidu alkalického kovu alebo zmesi peroxidov alkalických kovov, pričom teplota reakčného prostredia sa udržiava pri teplote -10 až $+50^{\circ}\text{C}$, s výhodou 0 až 30°C , pričom spravidla buď po vyreagovaní aspoň 90% peroxidu alkalického kovu alebo 90% organických látok obecného vzorca $\text{R}'\text{COX}$ a/alebo $\text{R}''\text{OCOX}$ sa 10 až 100% vodnej fázy oddeľuje, pričom v organickej fáze prítomná zmes organických peroxidov sa prípadne upravuje fyzikálnymi alebo fyzikálno-chemickými metódami, ako vysušovaním, oddestilovaním vedľajších podielov za zníženého tlaku, vymrazovaním, prídavkami voduodnímajúcich činidiel alebo adsorpčných činidiel.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že organickým rozpúšťadlom sú nenasýtené a/alebo aromatické uhľovodíky, s výhodou toluén, xylény.

3. Spôsob podľa bodu 1, prípadne tiež 2, vyznačujúci sa tým, že organickým rozpúšťadlom sú naftény a/alebo parafinické uhľovodíky, s výhodou parafinické uhľovodíky s počtom atómov uhlíka 10 až 16 .

4. Spôsob výroby podľa bodu 1, prípadne tiež 2 a 3, vyznačujúci sa tým, že organickým rozpúšťadlom sú nasýtené a/alebo nenasýtené alkoholy.

5. Spôsob výroby podľa bodu 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že v organickej fáze prítomná zmes organických peroxidov sa upravuje na požadovanú koncentráciu rozpúšťadlom alebo zmesou rozpúšťadiel.