



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

245074

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 179/14

[22] Prihlášené 26 11 84

[21] (PV 9022-84)

[40] Zverejnené 13 11 85

[45] Vydané 15 12 87

[75]

Autor vynálezu

RUSINA MIROSLAV ing., GLOS JÁN ing., PRIEVIDZA,
MEČIAROVÁ MÁRIA, BOJNICE; SMEJKAL VÁCLAV ing., PRIEVIDZA

[54] Spôsob výroby organických peroxidov a/alebo ich zmesí

1

Vynález sa týka spôsobu výroby organických peroxidov a/alebo ich zmesí, vhodných ako iniciátory pre polymerizáciu vinylových monomérov, pričom sa dosahuje vysoký výťažok žiadaného produktu a odstraňujú sa ťažkosti, obvykle spojené s ich výrobou. Vynález sa týka najmä výroby takých peroxidov, zmesných peroxidov i zmesi viacerých typov peroxidov, pri výrobe ktorých dochádza k nežiadúcemu peneniu reakčnej zmesi alebo k zväčšeniu objemu reakčnej zmesi v dôsledku napenenia, alebo k tvorbe emulzií organického peroxidu, ktoré sa obtiažne spracúvajú.

V ďalšom popise sa častokrát objaví pojem organický peroxid. Týmto pojmom sa myslí nielen určitý individuálny organický peroxid, ale aj konečný produkt syntézy, ktorým môže byť zmes viacerých peroxidov rôznych typov.

Výroba uvedených organických peroxidov je síce už dlhú dobu priemyselne zvládnutá technológia, ale napriek tomu je táto spracovávaná rôznymi ťažkosťami. Tieto spočívajú obyčajne v penení reagujúcej zmesi. Penenie je spojené s hydrolýzou acylchloridu a následným vznikom alkalických solí vyšších mastných kyselín, ktoré ako je známe, sú účinnými emulgátormi reakčných komponentov. Vzhľadom k tomu, že syntéza orga-

2

nických peroxidov prebieha vo fázovo heterogénnom reakčnom prostredí, potrebné intenzívne miešanie spolu so spomínaným vytvoreným emulgátorom prejaví sa nakoniec silným nežiadúcim penením reakčnej zmesi. Penenie reakčnej zmesi počas syntézy možno zastaviť prídavkom minerálnej kyseliny, pričom sa ale zastaví aj samotná peroxidačná reakcia a v takýchto prípadoch sa dosahujú podstatne nižšie výťažky organického peroxidu. V prípade menšej tvorby peny získka sa konečná reakčná zmes vo forme stabilnej emulzie. Jej rozrazenie prebieha samovoľne iba veľmi pomaly. Urýchliť jej rozrazenie je možné niektorým chemickým postupom, napr. okyslením reakčnej zmesi. Takýto postup však komplikuje technológiu, zvyšuje náklady, vynucuje si ďalšie zariadenie a navyše, zvyšuje salinitu a chemickú agresivitu odpadných vôd. Veľkým problémom je tiež samotný separačný proces, či už sa jedná o oddelenie kvapalnej organickej fázy, alebo o izoláciu tuhého produktu.

Pre priemyslovú výrobu predmetných organických peroxidov sa používajú diskontinuálne i kontinuálne postupy, v ktorých sa využívajú rôzne spôsoby riešenia problémov, súvisiacich práve so silným penením reakčnej zmesi počas syntézy a rozdeľovaním vytvorených emulzií po ukončení syntézy.

Je popísaná kontinuálna výroba [NSR pat. 1 192 181] diacylperoxidov (dilauroylperoxid, dibenzoylperoxid) rozpúšťadlovým postupom spolu s regeneráciou rozpúšťadla (heptán). Reakčná teplota je vysoká (40 až 65 °C) z dôvodu dosiahnutia vysokej koncentrácie organického peroxidu v roztoku. K oddeleniu fáz dôjde až po následnom ochladení reakčnej zmesi na -5 až 0 °C. Dosiahnuté výťažky sa pohybujú v rozmedzí 88 až 92 %.

Lauroylchlorid alebo dekanoylchlorid reaguje s hydroxidom sodným a peroxidom vodíka kontinuálnym spôsobom pri vysokej reakčnej teplote až 20 °C nad teplotou topenia príslušného peroxidu (NSR pat. číslo 1 643 599). Separácia fáz vyžaduje manipuláciu s roztaveným diacylperoxidom a následne jeho tuhnutie na vychladenom bubne šupinkovacieho stroja.

Obdobný spôsob kontinuálnej výroby dilauroylperoxidu (NSR pat. 2 928 020), avšak bezrozpúšťadlovým postupom, využíva nižšiu reakčnú teplotu (0 až 20 °C), pričom zdržná doba je úmerne dlhšia (20 až 25 min). Množstvo vstupujúceho NaOH a H₂O₂ sa reguluje podľa jeho koncentrácie v odchádzajúcej reakčnej zmesi. V reakcii sa používa 30 až 60 %-ný prebytok NaOH a H₂O₂, čo umožňuje použiť aj surový lauroylchlorid, obsahujúci 101 až 110 % zmydľiteľného chlóru. Do reakčnej zmesi, odchádzajúcej z reaktora, sa pridáva malé množstvo soli ťažkých kovov, ako napr. FeSO₄ na potlačenie eventuálneho penenia v separátore. Na konci reakcie sa pridáva do spracovávanej zmesi horúca voda na roztavenie dilauroylperoxidu a na rozrazenie vzniknutej emulzie. Po rozdelení fáz sa dilauroylperoxid šupinkuje na chladenom valci šupinkovacieho stroja. Dosahujú sa približne 95 %-né výťažky.

V postupe podľa patentu NSR 1 518 741 sa vyrábajú diacylperoxydy C₈ až C₁₈ rozpúšťadlovým spôsobom vo forme koncentrovaného roztoku v benzínovej frakcii (b. v. 35 až 85 °C). Na zamedzenie penenia sa používa prídavok PCl₃ a anhydridu kyseliny, odvodené od reagujúceho acylchloridu. Pri reakčnej teplote 5 až 30 °C a čase 2 až 20 min vzniká produkt vo forme emulzie, ktorú sa darí rozraziť iba prídavkom značného množstva teplej vody. Napriek tomu sa pozoruje asi 5 %-né zvýšenie objemu napenením reakčnej zmesi.

Novší kontinuálny spôsob výroby dilauroylperoxidu (NSR pat. 1 668 355) využíva vo svojom rozpúšťadlovom postupe opäť prídavok anhydridu kyseliny laurovej a PCl₃ ako látok potlačujúcich penenie. V reagujúcej zmesi sa udržiava konštantná koncentrácia NaOH (0,2 až 0,8 N) a H₂O₂ (0,2 až 1,2 % hmot.). Reakcia prebieha pri teplotách 5 až 35 °C a so zdržnou dobou 5 až 25 minút. Reakčná zmes odchádza zo systému vo forme emulzie a do nej sa následne pridáva až štvornásobné množstvo tak teplej vody, aby výsledná teplota zmesi, odchádza-

júcej na delenie, bola 36 až 42 °C. Následné delenie reakčnej zmesi a čistenie produktu je zložité a zdĺhavé. Vysoký výťažok (96 %) sotva vyváži prácnosť a potenciálny hazard čistiacej operácie.

Bezpečnosť pri manipulácii s diacylperoxidmi sa zvýši, ak sú tieto látky flegmatizované. Podľa postupu [ZSSR aut. osvedčenie 528 741] sa vyrábajú zmesi diacylperoxidov zo zmesi chloridov frakcie mastných kyselín. Pri výrobe peroxidov sa používa 10 %-ný prebytok acylchloridov. Vyššie acylchloridy ostanú po zhydrolyzovaní ako flegmatizátory v peroxidickom produkte. Reakcia sa vedie pri teplote 6 až 14 °C v prítomnosti rozpúšťadla, resp. dispergátora (metyletylketón; tenzid). Delenie reakčnej zmesi na fázy je pomalé, o čom svedčí aj dlhá rozdeľovacia doba (45 min). Výťažok podľa príkladov prevedenia je okolo 75 %.

Znecitlivenie diacylperoxidov sa dá dosiahnuť tiež tak, že už pri syntéze peroxidu sa pridáva k reagujúcim zložkám olejovitá látka, ako napr. estery kyseliny ftálovej, fosfátové estery alebo silikónové oleje (NSR pat. 1 768 199) v takom množstve, aby obsah napr. dilauroylperoxidu bol 50 %-ný.

Vyššie uvedené postupy majú celý rad nevýhod, z ktorých niektoré sa vyskytujú u viacerých spomínaných postupov, iné sa dotýkajú len určitého konkrétneho postupu.

Mnohé postupy využívajú pre výroby organických peroxidov vhodné rozpúšťadlá, ako napr. benzín (NSR pat. 1 518 741; NSR pat. 1 668 355), heptán (NSR pat. 1 192 181), respektíve metyletylketón [ZSSR aut. osvedčenie 528 741]. Použitie rozpúšťadiel však znamená buď potrebu ich regenerácie, alebo ich práce odstraňovanie z konečného produktu, spojené s problémami znečisťovania odpadných vôd, či ovzdušia.

Nevýhodou viacerých patentovaných postupov je alebo vysoká reakčná teplota (NSR pat. 1 192 181; NSR pat. 1 643 599), vysoká teplota pri delení fáz (NSR pat. 1 518 741; NSR pat. 1 668 355), resp. práca s taveninami peroxidov (NSR pat. 1 643 599; NSR pat. 2 928 020), čo predstavuje značné riziko nebezpečia vzniku havarijných stavov.

Podľa NSR pat. 1 668 355 a NSR pat. číslo 2 928 020 je potrebné regulovať množstvá privádzaného NaOH a H₂O₂ podľa ich koncentrácie v odchádzajúcej reakčnej zmesi, čo je spojené so zabezpečením komplikovanej meracej a regulačnej techniky a so zvýšenými nárokmi na obsluhu zariadenia.

Použitie PCl₃ v spojení s anhydridom kyseliny, odvodené od reagujúceho acylchloridu (NSR pat. 1 518 741; NSR pat. 1 668 355), ktoré čiastočne napomáha rozrážaniu pien pri syntéze, je nevýhodné najmä z hľadiska práce so zdravím škodlivými látkami.

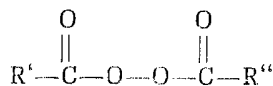
Nevýhodou prakticky všetkých citovaných postupov sa javí zložité a zdĺhavé delenie, čistenie a prípadne aj sušenie výsledného produktu, čo vyžaduje inštalovanie ďalších prídavných zariadení do procesu.

Mnohé z patentov sú aj energeticky pomerne náročné, najmä ak sa reakčná zmes naprv vyhrieva (väčšinou horúcou vodou) a vzápätí sa prudko ochladzuje (NSR pat. 1 192 181; NSR pat. 1 668 355; NSR pat. číslo 2 928 020).

Nevýhoda postupu podľa ZSSR 528 741 je najmä v práci s prebytkom pomerne drahého acylchloridu, pričom sa značná jeho časť neproduktívne znehodnocuje. Nevýhoda je aj nízka reakčná teplota a s tým spojená dlhšia reakčná doba, ako aj veľmi pomalé delenie reakčnej zmesi.

V prípade postupu podľa NSR pat. číslo 1 768 199 je nevýhodná veľká spotreba pomerne drahých flegmatizátorov.

Nevýhody uvedených postupov sa odstraňujú spôsobom podľa tohto vynálezu, pri ktorom sa spôsob výroby organických peroxidov a/alebo zmesi peroxidov so zvýšenou termickou stabilitou všeobecného vzorca



v ktorom

R' je alkyl, alebo alkoxy s rovným alebo rozvetveným reťazcom s počtom atómov uhlíka 8 až 18, cyklohexyl, alkylcyklohexyl s počtom atómov uhlíka 7 až 12, benzyl, fenyl, halogenovaný fenyl,

R'' je fenyl, halogenovaný fenyl, benzyl, alkylbenzyl, cyklohexyl, alkylcyklohexyl s počtom atómov uhlíka 7 až 12, alkyl alebo alkoxy s rovným alebo rozvetveným reťazcom s počtom atómov uhlíka 4 až 18, pričom R' = R'' alebo je rôzny, reakciou aspoň jedného halogénanhydridu obecného vzorca R'COX, resp. R''COX, kde X je atóm chlóru alebo brómu, s peroxidom vodíka v alkalickom prostredí pri teplotách -5 až 60 °C za účinného miešania a spolupôsobenia pomocných látok, vhodných ako iniciátory (ko)polymerizácie vinylových monomérov, uskutočňuje tak, že reakcia prebieha v prítomnosti zlúčenín kovov II. a, II. b skupiny periodickej sústavy prvkov, ktoré sa pridávajú na začiatku a/alebo počas reakcie jednorázovo alebo po častiach alebo kontinuálne v množstve 1 až 150 % mol., s výhodou 3 až 50 % mol., počítané na nasadený halogenid.

Hlavná výhoda, ktorá sa takto dosiahne, spočíva v tom, že sa celkom vylúči nežiadúce zväčšovanie objemu reakčnej zmesi alebo jej penenie a zabráni sa tvorbe ťažko spracovateľných emulzií organického peroxidu.

Organický peroxid, vyrábaný podľa tohto vynálezu, je vo forme vlhkého, voľne sypaného substrátu tvaru granuliek, guľčiek alebo jemných vločiek veľkosti 0,1 až 10 mm, najčastejšie však 0,5 až 3 mm.

Produkt obsahuje v závislosti od podmienok reakcie a účinnosti separácie 25 až 70

percent aktívnej látky (organického peroxidu). Zvyšok predstavuje okludovaná voda a vodonerozpustné soli mastných kyselín s kovmi alkalických zemín. Takáto forma organického peroxidu je zvlášť výhodná pre nenáročné, bezpečné a dostatočne dlhé skladovanie. Vysoký obsah vlhkosti a soli mastných kyselín s kovmi alkalických zemín účinne flegmatizuje organický peroxid a robí ho necitlivým k samovoľnému rozpadu, ako i rozpadu v dôsledku trenia, resp. úderu. Takýto produkt je možné bezpečne skladovať pri teplotách až 45 °C. Je len samozrejmé, že teploty pod bodom mrazu nijako neovplyvnia kvalitu produktu ani bezpečnosť skladovania.

Ďalšia výrazná výhoda výroby peroxidu podľa vynálezu spočíva v tom, že reakcia sa uskutočňuje v jednoduchom, technicky nenáročnom výrobnom zariadení, pozostávajúcom z reaktora a filtračného zariadenia. Celkom odpadajú operácie riedenia odchádzajúcej reakčnej zmesi, rozrážania emulzie a spracovanie koncentrovaného roztoku organického peroxidu v rozpúšťadle alebo čistenie a spracovanie taveniny organického peroxidu.

Reakcia syntézy je uskutočniteľná v širokom intervale teplôt -5 až +60 °C, s výhodou v intervale 20 až 40 °C, je možné viesť ju diskontinuálne, polokontinuálne, ako aj kontinuálne s vysokými výťažkami (80 až 90 %) žiadaného organického peroxidu. Podmienky syntézy prakticky vylučujú riziko vzniku havarijných stavov.

Vyrobený produkt je veľmi ľahko oddeliteľný od matečného ľúhu jednoduchou filtráciou. Získaný vlhký sypaný substrát po prípadnom premytí vodou je možné buď okamžite použiť v polymerizácii, alebo uložiť na sklad.

Organický peroxid, vyrobený podľa tohto postupu, je zvlášť vhodný pre použitie v takých podmienkach, kde nie je na závalu vlhkosť v ňom prítomná. Typické použitie bude v suspenznej alebo emulznej polymerizácii alebo kopolymerizácii vinylových monomérov.

Prítomnosť solí mastných kyselín s kovmi alkalických zemín, ktoré v konečnom peroxidickom produkte vystupujú ako flegmatizátory, spôsobuje, že produkt polymerizácie má zlepšenú termickú stabilitu. Je známe, že soli mastných kyselín s kovmi alkalických zemín sú účinné tepelné stabilizátory vinylových (ko)polymérov. Soli mastných kyselín s kovmi alkalických zemín takto vykonávajú dvojakú úlohu: najprv ako flegmatizátory v organickom peroxide, pri a po polymerizácii ako tepelné stabilizátory (ko)polyméru.

Oproti vyššie spomínaným postupom je výroba organických peroxidov podľa vynálezu podstatne menej náročná na spotrebu energií, najmä vďaka tomu, že odpadá komplikované delenie a následné spracovanie

peroxidického produktu (tavenie prídavkom horúcej vody, vzápätí po oddelení prudké chladenie, regenerácia rozpúšťadla ap.).

Výberom vhodných chlóránhydridov, ich vzájomným pomerom a voľbou reakčných podmienok pri syntéze je možné účinne meniť chemické zloženie peroxidických zlúčenín v konečnom produkte. Týmto spôsobom je možné vyrábať organické peroxidy vhodné ako iniciátory voľnoradikálovej polymerizácie, ktoré sú svojím zložením prispôbené pre polymerizáciu daného konkrétneho (ko)polymérneho systému.

Postup podľa vynálezu teda umožňuje vyrobiť vhodný iniciátor (ko)polymerizácie v jedinom reakčnom stupni, čo je výhoda oproti doteraz často používaným iniciačným systémom, ktoré sa pripravujú zmiešaním viacerých individuálnych organických peroxidov až tesne pred (ko)polymerizačným procesom. Postup podľa vynálezu je teda univerzálny, znižuje prácnosť a manipulovateľnosť s organickými peroxidmi a zvyšuje technologickú bezpečnosť spomínaného procesu.

Príklad 1

Organické peroxidy sa pripravujú v 2 l sklenenom reaktore, opatrenom duplikátorom slúžiacim na ohrev, skleneným chladiacim hadom, skleneným lopatkovým miešadlom s 200 až 700 obrátok/min, teplomerom, kontaktným teplomerom na reguláciu chladenia, otvorom na prívod reakčných zložiek a manipulačným otvorom. Do reaktora sa nadáva 1 000 g destilovanej vody, 10 g vodného roztoku $MgSO_4$ s koncentráciou 10 % hmot., 0,96 mólu NaOH vo forme 81,0 g vodného roztoku s koncentráciou 47,4 % hmot., 0,48 mólu H_2O_2 vo forme 45,7 g vodného roztoku s koncentráciou 35,7 % hmot. a 0,24 mólu $CaCl_2$.

Po vytemperovaní takto pripravenej peroxidačnej vodnej fázy na teplotu 30 °C začne sa pridávať zmes lauroylchloridu v množstve 0,72 mólu, čo je 157,5 g a chlórmravčanu 2-etylhexylnatého v množstve 0,08 mólu, čo je 15,4 g. Po 15 min od prídania organických chlóránhydridov sa reakcia ukončí, produkt sa filtráciou oddelí, premyje vodou a analyzuje. Získa sa 307 g granúl veľkosti asi 1 mm. Analýzou sa zistí, že výťažok je 68,5 % hmot. s obsahom organického peroxidu 35,6 % hmot. v zjednodušenom prepočte na dilauroylperoxid (DLP).

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak namiesto $CaCl_2$ sa použije 0,24 mólu $BaCl_2$, čo je 58,6 g kryštalického dihydrátu. Po 15 min od prídania organických chlóránhydridov sa reakcia ukončí, produkt sa filtráciou oddelí, premyje vodou a analyzuje. Získa sa 339 g jemných granuliek veľkosti asi 0,5 mm. Analýzou sa zistí, že výťažok je 92,6 % hmot.

a produkt obsahuje 43,6 % hmot. organického peroxidu (počítané ako DLP).

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak namiesto $CaCl_2$ sa použije $MgCl_2$ v množstve 0,24 mólu, čo je 48,8 g kryštalického dihydrátu. Po 20 min reakčnej doby sa izoluje granulovitý produkt v množstve 274 g. Výťažok činí 67,7 % hmot., obsah organického peroxidu je 39,4 % hmot. (počítané ako DLP).

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade č. 1, ale namiesto $CaCl_2$ sa použije 0,24 mólu $MgSO_4$, čo je 59,2 g kryštalického heptahydrátu. Po 20 min reakčnej doby sa reakčná zmes odfiltruje. Získa sa 346 g produktu s obsahom organických peroxidov 34,6 % hmot. (počítané ako DLP), pričom ich výťažok činí 75,1 percenta.

Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak namiesto $CaCl_2$ sa použije $ZnCl_2$ v množstve 0,24 mólu, čiže 32,7 g. Po 10 min reakčnej doby sa odfiltrovaním reakčnej zmesi získa 323 g voľne sypavých granuliek s obsahom 32,4 % hmot. aktívnej látky (počítané ako DLP). Výťažok organických peroxidov je 67,9 %.

Príklad 6

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak namiesto $CaCl_2$ sa použije síran kademnatý $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$, resp. $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$ v množstve 0,24 mólu, čo činí 61,5 g. Po 10 min reakcie sa reakčná zmes odfiltruje a získa sa 360 g produktu vo forme bielych guliek veľkosti 2 až 3 mm. Výťažok peroxidov je 75,4 percenta, obsah aktívnej látky bol 33,4 % hmot. (počítané ako DLP).

Príklad 7

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak namiesto $CaCl_2$ sa použije mravčan vápenatý $(HCOO)_2Ca$ v množstve 0,24 mólu (31,2 g). Po 10 min reakčnej doby sa izoluje produkt v množstve 341 g vo forme asi 1 mm granuliek s výťažkom 61,9 % a s obsahom aktívnej látky 28,9 % hmot. (počítané ako DLP).

Príklad 8

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak namiesto $CaCl_2$ sa použije mliečnan vápenatý $(CH_3 \cdot CHOH \cdot COO)_2Ca \cdot 5H_2O$ v množstve 0,24 mólu (74,0 g). Po 20 min reakčnej doby sa reakčná zmes rozdelí filtráciou. Získa sa 328 g produktu vo forme asi 1 mm granu-

liek. Výťažok organických peroxidov je 70,0 percent a produkt obsahuje 34,0 % hmot. peroxidov (počítané ako DLP).

Príklad 9

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak namiesto CaCl_2 sa použije citran bárnatý v množstve 50 g. Po 20 min reakčnej doby sa reakčná zmes rozdelí filtráciou. Získa sa 323 g produktu vo forme asi 1 mm granuliek. Analýzou sa zistí obsah peroxidov 35,5 percenta hmot. (počítané ako DLP), čo dáva celkovú konverziu 72,0 %.

Príklad 10

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak namiesto samotného chloridu vápenatého sa použije kombinácia $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,06 mól; 14,7 g) a bezvodého CaCl_2 (0,06 mól; 6,7 g). Po 20 min reakčnej doby sa reakčná zmes odfiltruje. Získa sa 313 g jemných granuliek so 40,7 % hmot. organických peroxidov (počítané ako DLP), pričom celková konverzia dosiahne 79,9 %.

Príklad 11

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak namiesto NaOH a CaCl_2 sa použije $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ v rovnakom molárnom množstve (0,48 mól; 151,4 g). Po 20 min reakčnej doby sa vzniknuté organické peroxididy odfiltrujú. Získa sa 380 g voluminózneho prášku, obsahujúceho 30,1 % hmot. organických peroxidov (počítané ako DLP), pričom ich celkový výťažok činí 17,8 %.

Príklad 12

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak namiesto CaCl_2 a časti NaOH sa pridá $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Do reakčnej nádoby sa vpraví NaOH (0,80 mól; 67,5 g roztoku s koncentráciou 47,4 % hmot.) a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,24 mól; 17,8 g) spolu s ostatnými reakčnými zložkami. Po 20 min reakcie sa reakčná zmes prefiltruje a získa sa 400 g jemného práškoviťého produktu, ktorý obsahuje 30,0 % hmot. organických peroxidov (počítané ako DLP), pričom ich celkový výťažok je 75,2 %.

Príklad 13

Postupuje sa ako v príklade č. 2, avšak prebytok NaOH , počítaný na organické chlór-anhydridy, činí 50 % relatívnych. Pri takomto vysokom prebytku hydroxidu sodného sa nepozoruje nijaké penenie reakčnej zmesi.

Spracovaním reakčnej zmesi sa získa 338 gramov produktu vo forme drobných granuliek s obsahom organických peroxidov 37,9 percenta hmot. (počítané ako DLP), pričom celkový výťažok je 80,4 %.

Príklad 14

Postupuje sa ako v príklade č. 2, avšak do reakčnej násady sa vezme ich teoreticky potrebné množstvo NaOH , teda 0 %-ný prebytok.

Po 20 min reakčnej doby sa produkt oddelí filtráciou. Získa sa 293 g granuliek veľkosti 1 až 2 mm, obsahujúcich 48,4 % hmot. organických peroxidov (počítané ako DLP), pričom celková konverzia je 89,0 %.

Príklad 15

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak reakčná teplota sa zníži na 20 °C. Po 30 min reakčnej doby sa oddelí produkt z reakčnej zmesi filtráciou. Získa sa 262 g voľne sypavých granuliek s obsahom 40,0 % hmot. organických peroxidov (počítané ako DLP), pričom celková konverzia je 65,8 %.

Príklad 16

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak reakčná teplota sa zvýši na 40 °C. Po 10 min reakčnej doby sa oddelí produkt z reakčnej zmesi filtráciou. Získa sa 277 g voľne sypavých granuliek, obsahujúcich 35,0 % hmot. organických peroxidov (počítané ako DLP), pričom konverzia dosiahne 60,9 %.

Príklad 17 (porovnávací)

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak z násady sa vynechá CaCl_2 a nepridá sa žiadna iná zlúčenina. Po 5 min od pridania organických zložiek začne reakčná zmes silne peniť a reakcia sa musí núdzovo prerušiť. Reakčná zmes je dokonale rozemulgovaná a na izoláciu produktu je treba najprv rozraziť emulziu silnou kyselinou. Vydelený produkt je mazľavá a zle filtrovateľná hmota. Získa sa 261 g produktu s obsahom 53,2 percenta aktívnej látky (počítané ako DLP), čo predstavuje 87,4 %-nú konverziu.

Príklad 18

Postupuje sa ako v príklade č. 2, avšak namiesto chlór-mravčanu 2-etylhexylnatého sa použije chlór-mravčan cetylnatý v množstve 0,08 mól (24,4 g) a nezmenené množstvo lauroylchloridu. Priebeh reakcie je bez problémov. Po 10 min sa vytvorený organický peroxid izoluje odfiltrovaním. Získa sa 335 g produktu vo forme malých guľčiek veľkosti asi 0,5 mm, pričom filtrovateľnosť je výborná. Obsah účinnej látky je 43,8 % hmot. (počítané ako DLP), celkový výťažok činí 92,1 %.

Príklad 19 (porovnávací)

Postupuje sa ako v príklade č. 18, avšak

z násady reaktantov sa vynechá vodorozpustná soľ dvojmocného kovu (BaCl_2). Počas reakcie už od 8 min nastáva značné penenie reakčnej zmesi. Po 20 min sa reakcia preruší. Oddeľovanie vytvoreného organického peroxidu filtráciou je krajne obtiažne. Získa sa 484 g mazľavého a ťažko manipulovateľného produktu s obsahom účinnej látky 25,8 percenta hmot. (počítané ako DLP), pričom celkový výťažok peroxidov činí 78,2 %.

Príklad 20

Postupuje sa ako v príklade č. 2, avšak namiesto chlórmyravanu 2-etylhexylnatého sa použije chlórmyravan cetylntý v množstve 0,08 mól (24,4 g) a namiesto lauroylchloridu ekvivalentné množstvo stearylchloridu (0,72 mól; 216,8 g). Priebeh reakcie je bez problémov. Po 20 minútach sa reakčná zmes prefiltruje. Vlastná filtrácia je rýchla a ľahká. Získa sa 475 g produktu vo forme drobných guľičiek s obsahom účinnej látky 29,2 % hmot. (počítané ako distearoylperoxid), pričom celkový výťažok organických peroxidov je 61,6 %.

Príklad 21 (porovnávací)

Postupuje sa ako v príklade č. 20, avšak z násady reaktantov sa vynechá vodorozpustná soľ dvojmocného kovu (BaCl_2). Počas reakcie sa postupne zväčšuje objem reakčnej zmesi v dôsledku napeňovania. Po 30 minútach sa reakcia preruší. Oddeľovanie vytvoreného tuhého organického peroxidu pomocou filtrácie je možné iba s ťažkosťami. Získa sa 587 g produktu vo forme mazľavého kalu s obsahom účinnej látky 14,4 % hmot. (počítané ako distearoylperoxid), pričom celkový výťažok organických peroxidov je 37,7 %.

Príklad 22

Postupuje sa ako v príklade č. 2, avšak namiesto zmesi chlóranyhydridov sa použije iba samotný lauroylchlorid v množstve 0,80 mól, čo činí 175,0 g. Po 10 minútach od skončenia pridávania lauroylchloridu sa reakcia ukončí a produkt sa oddelí filtráciou. Získa sa 386 g produktu vo forme granúl veľkosti asi 2 mm. Analýzou sa zistí, že výťažok di-lauroylperoxidu je 84,5 %, jeho koncentrácia v produkte 41,3 %.

Príklad 23 (porovnávací)

Postupuje sa ako v príklade č. 1, avšak namiesto zmesi chlórmyravanu 2-etylhexylnatého s lauroylchloridom sa použije iba samotný lauroylchlorid v množstve 0,80 mól (175 g) a vynechá sa CaCl_2 . Po 4 minútach

od pridania lauroylchloridu začína reakčná zmes zväčšovať svoj objem v dôsledku penenia a reakcia sa núdzovo preruší. Celá reakčná zmes je vo forme spenenej emulzie a na izoláciu produktu je treba najprv rozraziť emulziu silnou kyselinou. Vydelený produkt je mäkký, voskovitej, až maslovej konzistencie a veľmi obtiažne filtrovateľný. Získa sa 255 g produktu s 52,3 %-ným obsahom účinnej látky, čo predstavuje 83,7 %-nú konverziu.

Príklad 24

Do 100 l skleneného reaktora hrúškovitého tvaru, opatreného vrtuľovým miešadlom a chladiacim hadom z nehrdzavejúcej ocele, skleneným teplomerom, manipulačnými otvormi na dávkovanie reagentov a so spodným výpustom, sa nadávkuje NaOH (48 mól), vo forme 4 000 g vodného roztoku s koncentráciou 48,0 % hmot., H_2O_2 (24 mól), vo forme 2 287 g vodného roztoku s koncentráciou 35,7 % hmot., MgSO_4 v množstve 200 g vodného roztoku s koncentráciou 10 % hmot., CaCl_2 (12 mól) vo forme 1 332 g bezvodného prášku a 60 kg demineralizovanej vody.

Po vytopení roztoku peroxidačnej vodnej fázy v reaktore na 20 °C začne sa s pridávaním zmesi 7 876 g lauroylchloridu (36 mól) a 771 g chlórmyravanu 2-etylhexylnatého (4 mól) za intenzívneho miešania a chladenia. Doba pridávania je 1 minúta a chladením sa udržiava reakčná teplota 33 °C počas ďalších 20 minút. Obsah reaktora sa potom vypustí, produkt sa oddelí filtráciou a na filtri sa dôkladne premyje vodou. Získa sa 15,8 kg voľne sypavých granuliek veľkosti asi 1 mm, ktoré obsahujú 43,9 % hmot. organických peroxidov (počítané ako DLP).

Takto pripravená zmes organických peroxidov sa použije ako polymerizačný iniciátor pre suspenznú kopolymerizáciu vinylchlorid/vinylacetát. Do 15 m³ autoklávu sa načerpá 8,5 m³ vodného roztoku hydroxypropylmetylcelulózy s koncentráciou 0,47 kg/m³, pridá sa 35 kg trichlóretylénu a vyššie popísaný polymerizačný iniciátor v množstve 12,2 kg (11 mólov organického peroxidu). Parný priestor autoklávu sa inertizuje dusíkom a do autoklávu sa následne načerpá 540 kg vinylacetátu a 2 800 kg vinylchloridu. Po skončení čerpania sa autokláv za miešania vyhreje cez duplikátor na polymerizačnú teplotu 63 °C. Po 8,5 hodine od vyhriatia poklesne tlak v autokláve na 0,4 MPa a nezreagované monoméry sa odplynia a po izolovaní prášku kopolyméru sa tento analyzuje. Súčasne sa analyzuje produkt z bežnej výroby, pripravený s iniciátormi di-laurylperoxid (DLP) a dicetylperoxidikarbonát (P-24) (výrobok firmy AKZO). Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke:

Tabuľka

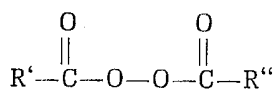
Vlastnosť	Iniciátor podľa príkladu	Komerčný iniciátor [DLP + P — 24]
Sitová analýza (mokrý)		
— Zostatok na site (%)		
0,250 mm	1	1
0,200 mm	1	2
0,160 mm	4	33
0,100 mm	47	32
0,63 mm	32	16
prepad	15	16
Sypná hmotnosť (kg/m ³)	643	635
Celková beloba* (%)	69,0	66,3
Farebná stabilita pri kalandrovaní (farebný stupeň)**		
po 15 min kalandrovaní	2	2
po 30 min kalandrovaní	3	3

*Podiel odrazeného svetla od povrchu prášku po 100 min expozícii pro 130 °C

**Podľa farebných etalónov

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby organických peroxidov a/alebo zmesi peroxidov so zvýšenou termickou stabilitou všeobecného vzorca



v ktorom

R' je alkyl alebo alkoxy s rovným alebo rozvetveným reťazcom s počtom atómov uhlíka 8 až 18, cyklohexyl, alkylcyklohexyl s počtom atómov uhlíka 7 až 12, benzyl, fenyl, halogenovaný fenyl,

R'' je fenyl, halogenovaný fenyl, benzyl, alkylbenzyl, cyklohexyl, alkylcyklohexyl s počtom atómov uhlíka 7 až 12, alkyl alebo alkoxy s rovným alebo rozvetveným reťazcom s počtom atómov uhlíka 4 až 18, reakciou aspoň jedného halogénanhydridu

obecného vzorca R'COX, resp. R''COX, kde X je atóm chlóru alebo brómu, s peroxidom vodíka v alkalickom prostredí pri teplotách —5 až 60 °C za účinného miešania a spolupôsobenia pomocných látok, vhodných ako iniciátory (ko)polymerizácie vinylových monomérov, vyznačujúci sa tým, že reakcia prebieha v prítomnosti zlúčenín kovov II. a, II. b skupiny periodickej sústavy prvkov, ktoré sa pridávajú na začiatku a/alebo počas reakcie jednorázovo alebo po častiach alebo kontinuálne v množstve 1 až 150 % mol., s výhodou 3 až 50 % mol., počítané na nasadený halogenid.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že reakcia prebieha v prítomnosti aspoň jednej zlúčeniny horčíka, vápnika, stroncia, bária, zinku, kadmia vybratej zo skupiny oxidy, hydroxidy, soli organických a anorganických kyselín.