



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197633

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 17/02;
C 07 C 23/02

(22) Přihlášeno 23. 8. 77

(21) (PV 5532-77)

(40) Zveřejněno 31. 8. 79

(45) Vydáno 30. 7. 1982

(75) Autor vynálezu Hájek Jiří, Kubánek Vladimír, doc. ing. CSc., Myšík Stanislav dr.,
Vencl Jiří ing., Kralupy nad Vltavou, Hanika Jiří ing. CSc.,
Růžička Vlastimil prof. dr. ing. DrSc. a Sporka Karel ing. CSc., Praha

(54) Způsob přípravy retardérů hoření na bázi směsi bromovaných cykloalkanů s počtem uhlíků C₈ až C₁₂

Vynález se týká způsobu přípravy retardérů hoření na bázi bromovaných cykloalkanů, zejména 1, 2, 5, 6 – tetrabromcyklooktanu, 1, – (1,2 – dibrometyl –) – 3,4 – dibromcyklohexanu nebo 1, 2, 5, 6, 9, 10 – hexabromcyklododekanu.

Významnou skupinu retardérů hoření představují bromované cyklické uhlovodíky C₈–¹². Používají se jako přísady pro snížení hořlavosti papíru, textilních materiálů a plastických hmot. Důležitou skupinou plastických hmot, kde se tyto látky zvláště dobře osvědčily, jsou polyvinylaromatické plasty, zejména pěnový polystyren. Jinou oblastí jejich použití je snižování hořlavosti laků. Širšímu využití těchto přísad však do jisté míry brání nevýhody známých způsobů jejich výroby.

Známé způsoby přípravy retardérů hoření z 1,5–cyklooktadienu, 4–vinylcyklohexenu a 1,5,9–cyklododekatrienu jsou založeny na adici bromu na nenasyčené vazby těchto uhlovodíků. Bromace se provádí v prostředí polárních rozpouštědel. Je známo používat jako rozpouštědlo alkoholy, zejména etanol (Japan Kokai 75/5187, Japan Kokai 74/24 475, NSR 1 802 504, NSR 1 147 575, Belgie 680 935) nebo ether (NSR 1 261 503, Japan Kokai 74/24 475). Jiným známým rozpouštědlem je alifatická kyselina (Švýc. 477 815, SSSR 318 559). Produkty bromace, t. j. 1,2,5,6–tetrabromcyklooktan, 1–(1,2–dibrometyl–)

–3,4–dibromcyklohexan, nebo 1,2,5,6,9,10–hexabromcyklododekan, resp. jejich směs se z reakční směsi po provedení bromace odfiltruje ve formě pevného krystalického produktu, který se po promytí a vysušení dá použít jako retardér hoření.

Nevýhodou těchto postupů však je to, že reakce probíhá maximálně s 80 % výtěžkem a vzniká při ní řada vedlejších produktů. Vedlejší reakční produkty s vysokým obsahem bromu zůstávají v matečném louhu z filtrace. Manipulace s matečným louhem, jeho regenerace nebo likvidace je obtížná a to jak z technologického, tak z hygienického hlediska.

Uvedené nedostatky se odstraní způsobem přípravy retardérů hoření na bázi směsi bromovaných cykloalkanů, s počtem uhlíků C₈ až C₁₂, zejména 1,2,5,6–tetrabromcyklooktanu, 1–(1,2–dibrometyl–)–3,4–dibromcyklohexanu nebo 1,2,5,6,9,10–hexabromcyklododekanu, adicí bromu na nenasyčené vazby cyklických uhlovodíků, zejména 1,5–cyklooktadienu, 4–vinylcyklohexenu nebo 1,5,9–cyklododekatrienu, v přítomnosti organického rozpouštědla podle vynálezu, který spočívá v tom, že se bromace provádí v přítomnosti nepolárního těkavého organického rozpouštědla (bodem varu 30° C až 150° C), s výhodou v pentanu, toluenu nebo xylynu. Po skončení bromace je výhodné získaný roztok bromovaných cykloalkanů neutralizovat, s výhodou přidáním uhličitanu sodného.

Pokud má být retardér hoření podle vynálezu použit pro přípravu samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu, je výhodné použít jako nepolární těkavé organické rozpouštědlo pentan, který se po skončení bromace oddestiluje a získaný produkt rozpustí v organickém rozpouštědle aromatického typu, nejlépe ve styrenu. Zpravidla je výhodné připravit roztok do 50 % hmot. retardérů hoření.

Je dále výhodné, jestliže se roztok retardérů hoření v nepolárním těkavém organickém rozpouštědle, to je v pentanu toluenu nebo xylenu, eventuálně roztok ve styrenu přefiltruje, s výhodou přes bezvodý uhličitán sodný.

Při přípravě retardérů pro barvy a laky se bromace provádí ve vhodném ředidle na příklad v toluenu, xylenu a podobně, které není nutno oddestilovat.*

Výhodou postupu přípravy retardéru hoření podle vynálezu je, že se bromace provádí v rozpouštědle, jehož přítomnost ve výsledném produktu nevádí. Při použití do polystyrenových samozhášivých zpěňovatelných hmot je tímto rozpouštědlem pentan při použití do laků aromatické uhlovodíky jako toluen a xylen. Dále je výhodné, že u postupu podle vynálezu je možno jako retardéru hoření použít veškerou reakční směs vzniklou při bromaci. Dochází tím k využití veškerého použitého bromu a odpadají problémy se zpracováním vedlejších produktů, obsahujících brom.

Vynález a jeho výhody jsou blíže vysvětleny na dále uvedeném srovnávacím příkladu, který charakterizuje dosud známý postup přípravy retardérů hoření a na příkladech provedení vynálezu.

Srovnávací příklad

Reaktor o objemu 500 l, opatřený míchadlem a duplikátorovým pláštěm byl naplněn 74,9 kg směsí, obsahující 93 % hmot. 1,5 cyklooktadienu, 6 % hmot. 4-vinylcyklohexenu a 1 % hmot. 1,5,9-cyklo-dodekatrienu, ke které bylo přidáno 165 l etylenglykolmonoletheru jako rozpouštědla. K této směsi bylo za současného chlazení a míchání postupně přidáváno celkem 141,7 kg bromu tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 25°C. Vyloučený krystalický produkt se odfiltroval, promyl ve 40 l 50% vodného roztoku metanolu a potom ve 30 l 3% vodného roztoku dithioničitanu sodného a 200 l vody. Po vysušení bylo získáno 100,5 kg pevného produktu, t.j. 53 % hmot. teoretického množství. Pokud se filtrát z této bromace znovu použil jako rozpouštědlo pro opakovanou bromaci za použití stejné násady uhlovodíků, aby se využilo bromu, obsaženého ve filtrátu, bylo získáno dalších 156 kg pevného produktu. Výtěžek se tím zvýšil na 85 % hmot. teoretického množství.

Příklad č. 1

Reaktor o obsahu 6 l, opatřený míchadlem a účinným chladicím systémem byl naplněn

507 g směsí uhlovodíků, obsahující 93 % hmot. 1,5-cyklooktadienu, 6 % hmot. 4-vinylcyklohexenu a 1 % hmot. 1,5,9-cyklo-dodekatrienu. K této směsi bylo přidáno 1500 g pentanu jako rozpouštědla. Za stálého chlazení a míchání bylo k této reakční směsi přidáváno postupně 1500 g bromu tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 20°C. Po skončení bromace bylo k reakční směsi přidáno 130 g krystalického uhličitanu sodného a pentan byl oddestilován. Vzniklý produkt byl rozpuštěn ve 2200 g styrenu a přefiltrován. Vznikl 45% roztok retardéru hoření. Výtěžek bromace, přepočtený podle obsahu bromu činil 98 % hmot. Takto připravený roztok retardéru hoření je zvláště vhodný pro přípravu samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu, neboť styren se využije jako monomer během polymerace a eventuální zbytek pentanu jako nadouvadlo.

Zpěňovatelný polystyren s použitím výše připraveného retardéru hoření lze připravit například tak, že se polymerační reaktor naplní směsí 100 hmot. dílů vody, 100 hmot. dílů styrenu, 0,15 hmot. dílů benzoylperoxidu a 1,33 hmot. dílů styrenového roztoku retardéru hoření. Tato směs se nechá polymertovat po dobu 4 hodin, načež se k ní přidá 0,15 benzoylperoxidu, 0,1 hmot. dílů terc. butylperoxidu, 0,2 hmot. dílů dibutylperoxidu a 0,15 hmot. dílů polyvinylalkoholu. V polymeraci se pokračuje při 85°C další hodinu. Pak se přidá 6,5 hmot. dílů pentanu a po dobu 3,5 hod. se udržuje teplota 85°C. Teplota se potom na 2 hodiny zvýší na 110°C. Po celou dobu polymerace se násada míchá. Vytvořené perličky suspensního samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu se pak běžnými způsoby suší a třídí. Z nich vyrobený polystyren je samozhášivý jak podle metody ASTM 1692, tak podle metody Monsanto 118/2.

Příklad č. 2

Retardér hoření byl připraven stejným způsobem jako v příkl. 1 s tím rozdílem, že byl v závěru rozpuštěn ve 2000 g xylenu namísto ve styrenu. Tím byl získán 50% roztok. Tento roztok se dá použít např. v množství 3 hmot. dílů na 100 hmot. dílů do polystyrenového laku. Dosáhne se podstatného snížení jeho hořlavosti.

Příklad č. 3

Retardér hoření byl připraven stejným způsobem, jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že při bromaci bylo jako rozpouštědla použito 2000 g xylenu. Po skončení bromace bylo k reakční směsi přidáno 130 g krystalického uhličitanu sodného a po filtraci byl přímo získán 50% roztok retardéru hoření, který je vhodný pro barvářské a lakařské účely. Výtěžek bromace, přepočtený na obsah bromu činil 97 %. Tento roztok se dá např. použít stejným způsobem jako v příkladu 2.

Příklad č. 4

Retardér byl připraven stejným způsobem, jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že roztok retardéru hoření ve styrenu byl přefiltrován přes bezvodý uhličitan sodný. Takto připravený retardér hoření lze použít stejným způsobem jako v příkladu 1.

Předmět vynálezu

1. Způsob přípravy retardéru hoření na bázi směsi bromovaných cykloalkanů, s počtem uhlíků C^8 až C^{12} , zejména 1,2,5,6-tetrabromcyklooktanu, 1,–(1,2–dibrometyl–)–3,4–dibromcyklohexanu nebo 1,2,5,6,9,10–hexabromcyklododekanu, adicí bromu na nenasyčené vazby cyklických uhlovodíků, zejména 1,5–cyklooktadienu, 4–vinylcyklohexanu nebo 1,5,9–cyklododekatrienu, v přítomnosti organického rozpouštědla, vyznačený tím, že

bromace provádí v přítomnosti nepolárního těkavého organického rozpouštědla, s bodem varu 30 až 150 °C, s výhodou v pentanu, toluenu nebo xylenu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se po skončení bromace získaný roztok bromovaných cykloalkanů neutralizuje, s výhodou přidáním uhličitanu sodného.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se po skončení bromace oddestiluje nepolární těkavé organické rozpouštědlo pentan a získaný produkt rozpustí v organickém rozpouštědle aromatického typu.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že tímto organickým rozpouštědlem je styren.

5. Způsob podle kteréhokoliv bodu 1 až 4, vyznačený tím, že se roztok retardéru hoření přefiltruje, s výhodou přes bezvodý uhličitan sodný.