



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 19. XII. 1961 (P 97 916)

Pierwszeństwo: 22. XII. 1960 Włochy

Opublikowano: 27. III. 1965

Kl. 12 o, 27

MKP C 07 c

73/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Cesare Augusto Peri, Augusto Portolani, Robert Hügel, Giorgio Sugni, Giuliano Ballini, Spartaco Fontani

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania organicznych dwunadtlenków

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków nadtlennowych, posiadających dwie grupy nadtlennowe -O-O- w cząsteczce.

Znane są tego typu związki zawierające dwie grupy nadtlennowe w cząsteczce, jednakże posiadają one zbyt słabą zdolność do tworzenia wolnych rodników, nie odpowiadającą ilości grup nadtlennowych, co jest szczególnie niekorzystne przy stosowaniu tych związków jako substancji sieciujących w wulkanizacji polimerów.

Nowe związki otrzymywane sposobem według wynalazku posiadają w wysokim stopniu zdolność do tworzenia wolnych rodników, a tym samym efektywnie usieciowują polimery i kopolimery, przy czym nie są lotne, co bardzo dogodnie jest przy operowaniu tymi związkami.

Nowym związkom otrzymywanym sposobem według wynalazku odpowiada wzór 1, w którym grupy R_2 do R_9 są niższymi grupami alkilowymi, ewentualnie podstawionymi chlorowcami, R_1 i R_{10} oznaczają niższe rodniki alkilowe zawierające 1—6 atomów węgla ewentualnie podstawione chlorowcami i rodniki aromatyczne o 6—20 atomach węgla, podstawione lub niepodstawione grupami alkilowymi, aryłowymi, cykloalkilowymi lub chlorowcem, a A oznacza rodnik arylenowy, taki jak fenylen, dwufenylen, naftylen. Według korzystnej postaci wynalazku grupy R_1 — R_9 zawierają 1—6 atomów węgla i zwłaszcza oznaczają grupy metylowe.

2

Oprócz faktu, że obie grupy nadtlennowe uczestniczą w wulkanizacji, nowe związki dwunadtlenowe wykazują odporność na ciepło, przy czym ta właściwość nie osłabia ich zdolności tworzenia wolnych rodników.

Stwierdzono, że związki dwunadtlenowe o wzorze 1 wytwarza się szczególnie korzystnie przez reakcją wodoronadtlenku organicznego z węglowodorem zawierającym dwa ruchliwe atomy wodoru w obecności katalizatora, którym jest sól korzystnie halogenek metalu przejściowego, w rodzaju katalizatora stosowanego w metodzie Kharasch'a i innych (J. Org. Chem. 24, 72, 1959).

Reakcja wodoronadtlenku z węglowodorem zachodzi według schematu oznaczonego na rysunku jako wzór 2. W sposobie według wynalazku należy wodorotlenek organiczny wprowadzać do mieszaniny katalizatora i węglowodoru podczas mieszania stopniowo, z regulowaną szybkością w temperaturze 60—120°C.

Konwencjonalna metoda Kharasch'a wytwarzania mononadtlenków, polegająca na ogrzewaniu mieszaniny dwóch głównych reagentów w obecności katalizatora nie może być stosowana wskutek zachodzenia gwałtownych, nie dających się regulować reakcji.

Oddzielanie dwunadtlenków otrzymanych z mieszanin reakcyjnych przeprowadza się przez odparowanie w próżni, przez frakcjonowaną krystalizację lub w inny odpowiedni sposób.

Korzystnie oddzielanie prowadzi się przez przemycie mieszaniny reakcyjnej roztworem rozcieńzonego kwasu. W wyniku przemycania powstają dwie warstwy, warstwa wodna i niewodna. Warstwa wodna zawiera katalizator i produkty rozpuszczalne w wodzie, warstwę niewodną z rozpuszczonym dwunadtlenkiem oddziela się łatwo od warstwy wodnej i poddaje destylacji próżniowej, w celu usunięcia nierozpuszczalnych w wodzie produktów ubocznych. Jeżeli to jest pożądane, to pozostałość zawierającą dwunadtlenek można dalej oczyszczać przez krystalizację w rozpuszczalniku lub przez ekstrakcję stosując rozpuszczalnik w przeciwnym kierunku lub za pomocą chromatografii.

Można stosować następujące organiczne wodoronadtlenki: wodoronadtlenek III — rzęd. butylu, wodoronadtlenek α , α' -dwumetylobenzylu, wodoronadtlenek α , α' -dwumetylofenylobenzylu, wodoronadtlenek α , α' -izopropylonaftylu.

Jako węglowodór zawierający dwa ruchliwe atomy wodoru można stosować np. dwuizopropylbenzen, dwuizopropylodwufenyl, dwuizopropylonantracen, dwuizopropyloterfenyl, dwuizopropylotetrahydronaftalen, dwuizobutylbenzen, dwuizobutylonaftalen itd.

Jako katalizator stosuje się korzystnie chlorek miedzi lub manganu.

Organiczny wodorotlenek stosuje się w ilości co najmniej 4 moli wodoronadtlenku na 1 mol węglowodoru.

Organiczny wodoronadtlenek wprowadza się w reakcję z węglowodorem w temperaturze 60—120°C, korzystnie 70—90°C.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek bez ograniczania jego zakresu.

Przykład I. Do kolby o pojemności 1000 cm³ zaopatrzonej w mieszkadło, termometr, chłodnicę zwrotną i w otworze wlotowym umieszczony lejek z kurkiem wprowadza się 162 g p-dwuizopropylbenzenu i 8 g CuCl₂ w atmosferze azotu.

Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 75—80°C mieszając w atmosferze azotu i w tej temperaturze wprowadza się stopniowo w ciągu 20 godzin 490 g 73%-owego wodoronadtlenku III-rzęd. butylu. Gdy dodawanie jest skończone, kontynuuje się mieszanie i ogrzewanie aż do przereagowania prawie całej ilości wodorotlenku (co najmniej 90%).

W temperaturze reakcji dodaje się 200 cm³ wodnego roztworu, zawierającego 3% HCl. Tworzą się dwie warstwy. Dolną warstwę wodną usuwa się, górną warstwę jeszcze ciepłą przemycia wodą aż do reakcji obojętnej. Następnie poddaje się destylacji próżniowej przy 15—20 mm i temperaturze 75—80°C w celu usunięcia lotnych substancji. Z pozostałości otrzymuje się przez krystalizację z metanolu 140 g krystalicznego produktu o wzorze 3, w temperaturze topnienia 75—76°C. Jest to α , α' -bis-(III-rzęd. butylo-perokso)-p-dwuizopropylbenzen. Dane analityczne zgodne są z podanym wzorem i wynoszą: zawartość węgla (C%) = 71,32% (wyliczono 70,96%) zawartość wodoru (H%) = 9,81% (wyliczono 10,13%) Ciężar cząsteczkowy oznaczony krioskopowo = 338 (wyliczono 338,51).

Przykład II. Postępując w sposób podobny do opisanego w przykładzie I, lecz stosując wodo-

rotlenek alfa-kumylu, otrzymuje się produkt odpowiadający wzorowi 4, to jest α , α' -bis-(kumyloperokso)-dwiuizopropylbenzen, ciecz koloru jasno bursztynowego o następujących właściwościach:

gęstość w temperaturze 20°C = 1.008
współczynnik załamania światła n_D^{20} = 1.5318
zawartość substancji czynnej — 57%

Przykład III. Do mieszaniny zawiesiny z 238.4 g mieszaniny izomerów dwuizopropylodwufenylu i 8 g chlorku miedzi, ogrzewanej do temperatury 80°C dodaje się 480 g wodorotlenku III-rzęd. butylu (75%-owy roztwór) w ciągu 3 godzin.

Mieszanie i ogrzewanie kontynuuje się w ciągu dalszych 3 godzin, po czym po oziębieniu katalizator usuwa się przez odsączenie pod próżnią. Przesącz stała się w temperaturze 95°C przy ciśnieniu 0.5 mm Hg.

Jako pozostałość otrzymuje się 319 g lepkiej cieczy o następujących właściwościach:

$D_{20} = 1.03$ $n_D^{20} = 1.5448$

Ciecz ta zawiera 64.7% (dwiu-III-rzęd. butyloperokso)-dwiuizopropylodwufenylu o wzorze 5.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie III, lecz stosując dwuizopropylodwufenyl i wodoronadtlenek kumylu, otrzymuje się α , α' -bis-(kumyloperokso)-dwiuizopropylodwufenyl, o wzorze 6 i następujących właściwościach:

gęstość w 20°C $n_D^{20} = 1.058$
współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1.5723$

Przykład V. Analogicznie, stosując 2,5-dwiuizopropylonaftalen i wodoronadtlenek III-rzęd. butylu otrzymuje się bis-(dwiu-III-rzęd. butyloperokso)-2,5-dwiuizopropylonaftalen o wzorze 7,

Zastrzeżenia patentowe

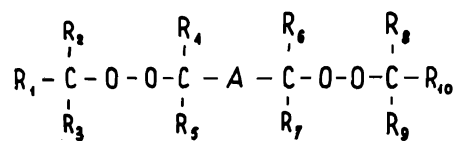
1. Sposób wytwarzania organicznych dwunadtlenków, zwłaszcza dwunadtlenków, w których obie grupy nadlenkowe -O-O- działają jako inicjatory tworzenia się wolnych rodników, szczególnie podczas sieciowania zdolnych do wulkanizacji naturalnych lub syntetycznych polimerów lub kopolimerów, o wzorze ogólnym 1, w którym grupy R_2 do R_6 oznaczają niepodstawione lub podstawione niższe rodniki alkilowe o 1—6 atomach węgla, a R_1 i R_{10} oznaczają rodniki alkilowe lub aromatyczne, A oznacza rodnik aromatyczny taki jak fenylen, dwufenylen i naftylen, **znamienny tym**, że wprowadza się w reakcję wodoronadtlenek organiczny z węglowodorem o dwóch ruchliwych wodorach w obecności katalizatora, składającego się z soli, korzystnie z halogenku metalu przejściowego, w temperaturze 60—120°C, przy czym wodoronadtlenek stosuje się w ilości co najmniej 4 moli na 1 mol węglowodoru, a utworzony dwunadtlenek wyosobnia z mieszaniny reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako węglowodór stosuje się dwuizopropylbenzen, dwuizopropylodwufenyl, dwuizopropylonaftalen, dwuizopropylonantracen, dwuizopropyloterfenyl i dwuizopropylotetrahydronaftalen.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się chlorek miedzi.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się chlorek manganu.

5

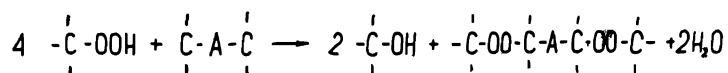
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że dwunadtlenek oddziela się z mieszaniny reakcyjnej przez odparowanie w próżni.

6

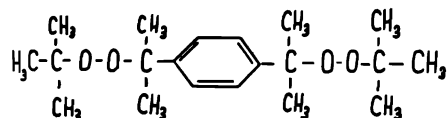
6. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że dwunadtlenek oddziela się z mieszaniny reakcyjnej przez frakcjonowaną krystalizację.



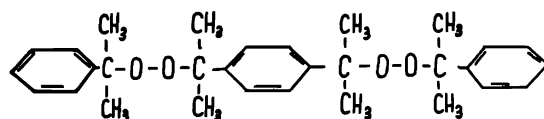
wzór 1



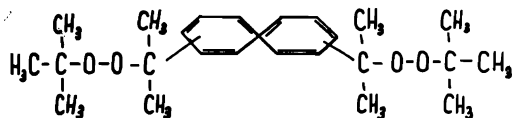
wzór 2



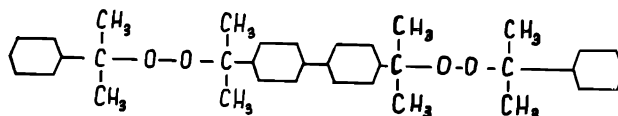
wzór 3



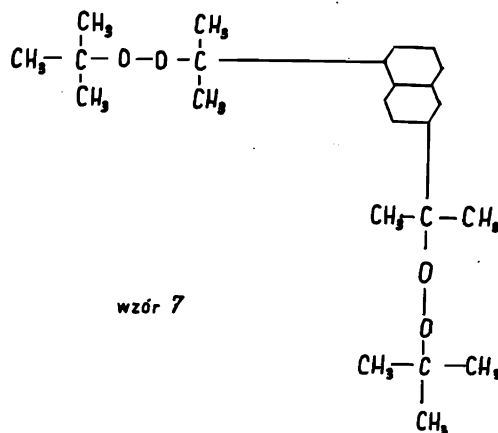
wzór 4



wzór 5



wzór 6



wzór 7