



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 586

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 05 81
(21) PV 3907-81

(51) Int. Cl.³

C 07 C 131/00

(40) Zveřejněno 31 12 81
(45) Vydáno 01 08 84

(75)

Autor vynálezu KROUPA JAROSLAV ing.CSc., MATOUŠ VLADIMÍR ing., VOJTÍŠEK VRATISLAV ing., PARDUBICE
TRNKA JIŘÍ dipl.tech., PRAHA

(54) Způsob přípravy technického metyletylketoximu

Způsob přípravy technického metyletylketoximu spočívá v tom, že se do roztoku hydroxidu sodného v etanolu přidává vodný roztok síranu nebo hydrochloridu hydroxylaminu a metyletylketon. Směs se zahřeje na teplotu varu a refluxuje po dobu přítomnosti nezreagovaného ketonu v reakční směsi. Potom se oddestiluje etanol a po ochlazení se horní vrstva produktu oddělí.

Vynález se týká způsobu přípravy technického metyletylketoximu získávaného reakcí metyletylketonu se síranem nebo hydrochloridem hydroxylaminu.

Technický metyletylketoxim je používán jako antioxidační prostředek určený k zabránění vzniku škráloupu během skladování u nátěrových hmot na vzduchu schnoucích, které zasychají oxipolymeračním mechanismem. Jedná se především o alkydové a olejové nátěrové hmoty. Mechanismus jeho působení spočívá přibližně v tom, že během skladování nátěrové hmoty váže do komplexu přidané katalyzátory pro urychlení zasychání barviv, například soli kobaltu, a naopak při provedení nátěru z vrstvy barvy dokáže snadno vytékat a tím uvolní do té doby v komplexu vázaný katalyzátor, který potom může plnit svou funkci.

Způsobů přípravy této sloučeniny je známo několik. Někdy běžnější je nekatalyzovaná příprava oximů, tj. reakce metyletylketonu s roztokem volného hydroxylaminu bez přídavku kyseliny nebo zásady. Báze se uvolní nejčastěji z hydrochloridu hydroxylaminu přídavkem ekvivalentního množství hydroxidu alkalického kovu nebo alkoholátu, popřípadě suspendovaným uhličitánem sodným nebo draselným přímo ve směsi metyletylketonu a soli hydroxylaminu. Pro uvolnění volné báze byl použit i roztok octanu sodného. V laboratorním měřítku bývá používáno i velmi energické oximační činidlo, kterým je roztok hydroxylaminhydrochloridu v pyridinu. U katalyzované reakce bylo použito samotné soli hydroxylaminu v alkoholu, ve vodě nebo v kyselině octové, někdy i za přídavku minerální kyseliny.

V kyselém prostředí bývá reakce prováděna i pomocí roztoku hydroxylamindisulfonanu sodného vzniklého reakcí dusitanu sodného kyslíčným siřičitým.

Vzhledem k poměrně dobré reaktivitě metyletylketoximu je průběh všech těchto reakcí poměrně dobrý, potíže jsou pouze s homogenizací reakční směsi během reakce. Určité technické potíže nastávají při izolaci produktu. Metyletylketoxim je převeden buď extrakcí do vhodného rozpouštědla, z něhož je izolován následující frakční destilací, nebo je prováděna přímá, nejlépe vakuová, rektifikace celé reakční směsi. Vzhledem k vyšší teplotě varu metyletylketoximu oproti dalším reakčním složkám (alkohol, voda), je produkt oddestilován jako poslední, přičemž z roztoku vyloučené, při reakci vzniklé anorganické soli, většinou chlorid nebo síran alkalického kovu, průběh destilace podstatně snižují a musí být ještě před destilací z větší části odstraňovány, například filtrací na vakuové nuči.

Nyní bylo nalezeno, že novou technologií podle vynálezu lze metyletylketoxim připravit mnohem jednodušeji, odpadají problémy s izolací produktu a získaná látka bez dalšího čištění destilací vyhovuje použití ve výrobě barev a nátěrových hmot. Podstata nové technologie spočívá v tom, že se do předloženého 2 až 25% hmot. roztoku hydroxidu sodného v 70 až 100 % hmot. etanolu při teplotě 0 až 30 °C postupně přidává vodný roztok soli hydroxylaminu a metyletylketon v množství 80 až 100 % ekvivalentů soli hydroxylaminu. Směs se zahřeje na teplotu varu a potom refluxuje po dobu přítomnosti volného nezreagovaného ketonu v reakční směsi, což trvá zhruba asi 2 hodiny. Po skončení reakce se z reakční směsi oddestiluje etanol a po ochlazení na teplotu 10 až 40 °C se horní vytvořená vrstva produktu obvyklým způsobem oddělí od spodní vrstvy odpadních vod.

Předložený roztok hydroxidu sodného v etanolu je obvykle připravován smísením provozního cca 30% vodného roztoku hydroxidu sodného s etanolem za chlazení. Rozpouštění šupinkového hydroxidu sodného ve zředěném etanolu je pracnější a pomalejší. Etanol použitý při výrobě první šarže je v dalších nahrazen již oddestilovaným etanolem získaným v průběhu výrobního postupu z reakční směsi. Tento destilát obsahuje navíc ještě malá množství vody, metyletylketonu a metyletylketoximu. Vzhledem k tomu, že etanol není při reakci spotřebován, stačí při výrobním procesu pouze nahrazovat nepatrné úbytky vzniklé jeho ztrátami při výrobě. V samostatném výrobním postupu jeho přítomnost v reakční směsi zajišťuje průběh reakce v homogenní fázi,

Tedy mnohem rychleji a bez větších nároků na míchání. Koncentrace hydroxidu sodného v etanolu je volena optimálně kolem 10 % hmot., v praxi je vhodné například použít přídatku 25 % obj. vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci c (NaOH) = 10 mol/l.

Sůl hydroxylaminu je přidávána do etanolickeho louhu zpravidla ve formě nasyceného vodného roztoku, i když je možné dávkovat i řídkou suspenzi nerozpustné soli v nasyceném roztoku. Celkové množství vody v reakční směsi je vhodné volit tak, aby po oddestilování etanolu po skončení oximace vznikl téměř nasycený roztok vzniklé anorganické soli, tj. síranu nebo chloridu sodného, který potom tvoří spodní odpadající vrstvu v reakční nádobě. Jestliže je množství vody v reakční směsi příliš velké, vznikají ztráty rozpouštěním produktu v těchto odpadních vodách, naopak při malém celkovém obsahu vody dochází k vyloučení krystalků těchto solí z roztoku, což může způsobit technické potíže při oddělování obou kapalných vrstev.

Níže uvedený příklad ilustruje provedení podle vynálezu.

Příklad provedení

V 800 dílech obj. etanolu je za chlazení rozmícháno 200 dílů obj. roztoku hydroxidu sodného o koncentraci c (NaOH) = 10 mol/l. Při teplotě 20 °C je do této směsi přidán roztok 140 dílů hmot. hydroxylaminhydrochloridu v 500 dílech hmot. vody a ihned přidáno 170 dílů obj. metyletylketonu a směs je během 1 hodiny zahřáta až na teplotu varu. Při této teplotě je směs refluxována ještě další 2 hodiny a poté je ze směsi oddestilováno 830 dílů obj. destilátu obsahujícího převážně etanol. Destilát se použije v další operaci namísto nasazovaného etanolu. Po oddestilování je reakční směs ochlazená na teplotu 20 °C, přepuštěna do děličky, spodní vrstva obsahující roztok chloridu sodného je odpuštěna a zbylá vrchní vrstva je tvořena prakticky čistým metyletylketoximem. Výtěžek produktu je kolem 170 dílů hmot., tj. kolem 98 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy technického metyletylketoximu z metyletylketonu a soli hydroxylaminu, vyznačený tím, že se do 2 až 25 % hmot. roztoku hydroxidu sodného v 70 až 100 % hmot. etanolu při teplotě 0 až 30 °C postupně přidává vodný roztok síranu nebo hydrochloridu hydroxylaminu a metyletylketon v množství 80 až 100 % ekvivalentů soli hydroxylaminu, směs se zahřeje na teplotu varu a refluxuje po dobu přítomnosti nezreagovaného ketonu v reakční směsi, poté se oddestiluje etanol a po ochlazení na teplotu 10 až 40 °C se horní vrstva produktu oddělí.