

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

58452

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 07.VI.1967 (P 120 986)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 30.X.1969

Kl. 12 o, 27

MKP C 07 c

73/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Władysław Rapicki, inż. Janusz Brzeski

Właściciel patentu: Spółdzielnia Pracy Chemików, Gdańsk (Polska)

## Sposób wytwarzania wodoronadtlenku dwucykloheksylowego o małej zawartości wody

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodoronadtlenku dwucykloheksylowego (WNDCH) o małej zawartości wody.

WNDCH jest substancją mało stabilną, ulegającą samoistnemu rozkładowi z efektem termicznym, do samozapalenia włącznie. Dlatego do obrotu handlowego nie wprowadza się go w postaci czystej, lecz zawsze w mieszaninie ze składnikami stabilizującymi takimi jak woda i plastyfikatory (przeważnie w postaci estrów kwasów wielozasadowych). Produkty handlowe w postaci krystalicznej, czy też jako 40—60%-we zawiesiny w plastyfikatorach zawierają około 10% wody.

Woda zawarta w WNDCH jest składnikiem niepożądanym, zwłaszcza przy zastosowaniu tego związku do sieciowania żywic poliestrowych, polimeryzacji metakrylanu metylu itp. W wyniku zastosowania WNDCH zawierającego wodę uzyskuje się żywice nie odpowiadające wymaganiom pod względem przeźroczystości, wytrzymałości mechanicznej, właściwości elektrycznych (oporności) itp.

Powszechnie znane metody suszenia (suchym powietrzem lub w atmosferze gazu obojętnego jak również znad substancji chłoniących wodę) mogą być stosowane tylko w odniesieniu do małych ilości WNDCH, ze względu na dużą możliwość samozapłonu.

Metoda usuwania wody z wilgotnego WNDCH przez przemywanie cieczami organicznymi nie daje zadowalających efektów, gdyż rozpuszczalniki

2

mieszające się z wodą ze względu na ich polarny charakter w znacznym stopniu rozpuszczają WNDCH, co z jednej strony powoduje straty, a z drugiej strony sprawia, że regeneracja rozpuszczalnika jest bardzo trudna i niebezpieczna.

Usuwanie wody z wilgotnego WNDCH za pomocą rozpuszczalnika o charakterze hydrofobowym np. estrów kwasu ftalowego jest również niekorzystne, gdyż ze względu na dużą lepkość rozpuszczalników te trudno przenikają przez warstwę osadu, a ponadto dodatkowo powodują zlepianie kryształów WNDCH, przez co warstwa przemylana staje się nieprzepuszczalna.

Sposób według wynalazku pozwala uzyskać kryształy WNDCH o małej zawartości wilgoci przy ominięciu wyżej opisanych niedogodności.

Sposób ten polega na tym, że w czasie syntezy wodoronadtlenku dwucykloheksylowego wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej trudno lotny hydrofobowy rozpuszczalnik organiczny w postaci ftalanu dwubutyłowego, po czym wykrystalizowuje się produkt. Ftalan dwubutyłowy dodaje się w ilości 5—8% wagowych w stosunku do cykloheksanonu poddawanego reakcji z wodnym roztworem nadtlenku wodoru.

Dzięki takiemu postępowaniu kryształy wodoronadtlenku dwucykloheksanonu zostają pokryte na całej powierzchni, jak też w przestrzeniach międzykryształicznych filmem hydrofobowego rozpuszczalnika, w związku z czym, po wydzieleniu ich

roztworu poreakcyjnego przez odwirowanie, uzyskuje się produkt o niskiej zawartości wody wynoszącej 1–3%  $H_2O$ .

WNDCH otrzymany sposobem według wynalazku może być następnie osuszony znanymi już powszechnie metodami do całkowitego usunięcia wody, przy czym nie zachodzi niebezpieczeństwo samozapłonu, ponieważ film nielotnego rozpuszczalnika spełnia rolę stabilizatora.

Przykład I. Do reaktora emaliowanego o pojemności nominalnej 1000 l wyposażonego w płaszcz chłodzący i mieszadło propelerowe poruszające się z prędkością 600 obr/min wprowadza się 230 kg 36%-owego wodnego roztworu nadtlenu wodoru oraz 50 kg wody destylowanej. Z miernika do reaktora wkrapla się w temperaturze około 20°C przy uruchomionym mieszadle 190 kg cykloheksanonu i 10 kg ftalanu dwubutyłowego. Reakcja jest egzotermiczna, a temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się na poziomie 25–30° regulując szybkość wkrapiania cykloheksanonu przy włączonym chłodzeniu. Po zakończeniu wkrapiania dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 200 kg wody destylowanej, mieszanie prowadzi się jeszcze przez 12 godzin w celu ukończenia procesu krystalizacji WNDCH. Po upływie tego czasu całość zawiesiny kieruje się na wirówkę w celu odseparowania kryształów WNDCH. Wirówkę utrzymuje się w ruchu przez 1,0–1,5 godziny do momentu kiedy z wirówki zaczyna odciekać ftalan dwubutyłowy. Uzyskuje się 340 kg wodoronadtlenku dwucykloheksylowego o zawartości aktywnego 11,5% i zawartości wody około 1%.

Przykład II. Aparaturę jak w przykładzie I napełnia się 230 kg 36%-owego wodnego roztworu nadtlenu wodoru w wodzie destylowanej. Przy włączonym mieszadle i chłodzeniu aparatu z miernika wkrapla się 190 kg cykloheksanonu z 10 kg eteru naftowego utrzymując temperaturę reakcji około 25–30° C.

Po wkropleniu mieszaniny co trwa około 8 godzin, mieszanie reagentów prowadzi się jeszcze około 16 godzin. Po 18 godzinach od momentu rozpoczęcia procesu, do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się z miernika 15 kg ftalanu dwubutyłowego. Po zakończeniu procesu co trwa około 24 godzin, oddziela się na wirówce kryształy WNDCH. Otrzymuje się 350 kg WNDCH o zawartości około 11,3% tlenu aktywnego i zawartości wilgoci około 3%.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodoronadtlenku dwucykloheksylowego o małej zawartości wody, przez działanie cykloheksanonu na wodne roztwory nadtlenu wodoru **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się trudnolotny hydrofobowy rozpuszczalnik organiczny w postaci ftalanu dwubutyłowego, po czym wykrystalizowany produkt reakcji wydziela się w znany sposób przez odwirowanie.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że ftalan dwubutyłowy wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej w ilości 5–8% wagowych w stosunku do cykloheksanonu.