



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 425

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 12 78
(21) PV 9101-78

(51) Int. Cl.³ C 08 F 4/34

(40) Zveřejněno 30 04 80
(45) Vydáno 01 06 83

(75)

Autor vynálezu HAVRÁNEK JIŘÍ ing., PARDUBICE
MAKES JAROSLAV PhMr., PŘELOUČ
TEPLÝ PETR ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy stabilních roztoků směsi cyklohexanonperoxidů
a metylcyklohexanonperoxidů

1

Vynález se týká způsobu výroby stabilních roztoků ketonických peroxidů ze směsi cyklohexanonu, metylcyklohexanonu a peroxidu vodíku. Získané roztoky se používají především jako iniciátory polymerace při zpracování nenasycených polyesterových pryskyřic a kompozic na jejich bázi.

Při výrobě ketonických peroxidů se vychází z běžných alifatických nebo cykloalifatických ketonů, jako jsou např. metyletylketon, metylisobutylketon, metylcyklohexanon či cyklohexanon. Jednotlivé ketony se podrobují reakci s peroxidem vodíku zpravidla za katalýzy minerální kyselinou a podle charakteru ketonperoxidu se filtrací nebo jiným způsobem separuje organický peroxid od vodné fáze, případně se suší a modifikuje změkčovadly či rozpouštědly na pasty nebo roztoky. Výroba cyklohexanonperoxidů je komplikována vylučováním krystalického produktu během reakce, což s sebou nese problémy a těžkosti při přípravě i dalším zpracování krystalických produktů včetně vlastní aplikace v polyesterových kompozicích. Krystalické cyklohexanonperoxydy se obtížně rozpouštějí, snadno se vylučují z roztoků a v suchém stavu jsou výbušné. Methylcyklohexanonové typy peroxidů jsou téměř vždy málo definovanými směsmi jednotlivých izomerů dosti odlišných vlastností, což je jednou z příčin rozdílné iniciační aktivity a rozdílné stability těchto peroxidů.

Uvedené nedostatky řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy stabilních roztoků směsi cyklohexanonperoxidů a metylcyklohexanonperoxidů reakcí směsi cyklohexanonu a metylcyklohexanonu s peroxidem vodíku. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že se při počáteční teplotě -5 až 30 °C a za případné katalýzy až 8 hmot. % koncentrované kyseliny sírové a/nebo kyseliny dusičné a/nebo kyseliny fosforečné, vztaheno na celkovou hmotnost násady, ke směsi cyklohexanonu a metylcyklohexanonem ve hmot. poměru 0,2 až 3 : 1 přidá během 10 až 60 minut 25 až 40% vodný roztok peroxidu vodíku v takovém množství, aby molární poměr ketonů a peroxidu vodíku byl 1 : 2 až 4 : 1, a tak, aby teplota během reakce nepřestoupila 50 °C. Po dodávkování roztoku peroxidu vodíku se případně teplota reakční směsi udržuje po dobu nejvýše 120 minut v rozmezí 25 až 45 °C. Potom se do směsi přidá 5 až 15 hmot. % soli minerálních kyselin s minimální rozpustností 5 g/l, oddělená organická fáze se smísí s 0,5 až 5 hmot. % pevného dehydratačního činidla a po nejdéle 50 minutách se pevné částice odstraní a buď se takto izolované peroxidy naředí trialkylfosfátem a/nebo cykloalifatickými ketony na 20 až 80% roztok, nebo se tato rozpouštědla přidají v odpovídajících množstvích již ke směsi výchozích ketonů před reakcí s peroxidem vodíku. Konečný produkt se potom případně stabilizuje přidávkou až 3 hmot. %, vztaheno na hmotnost roztoku, peroxidu vodíku v přepočtu ^{na} 100% koncentraci a/nebo 0,05 až 0,5 hmot. % heterocyklických látek s 1 až 3 atomy dusíku v molekule a/nebo terciárních alifatických aminů. Výhodné je použít pro reakci roztok peroxidu vodíku o pH 7 a jako metylcyklohexanon směs jeho izomerů obsahující nejvýše 10 hmot. % orto-izomeru.

Při přípravě se obvykle používá reakční kotel s možností chlazení či ohřevu reakční směsi vhodným médiem. Vnitřní stěny kotle jsou s výhodou smaltovány, rovněž tak povrch míchadla. Míchadlo je vrtulové, ale lze použít i jiných tvarů míchadel zajišťujících dostatečné promíchávání reakční směsi. Vlastní peroxidace se provádí s výhodou při teplotách 30 až 35 °C. Pro přípravu stabilních roztoků ketonperoxidů je vhodné použít směsi metylcyklohexanonů s nízkým obsahem orto-izomeru, přičemž stanovený obsah ketonů by neměl být nižší než 75 %. Peroxidaci je možno provádět již v prostředí uvedených rozpouštědel, např. triethylfosfátu, čímž odpadne dodatečné ředění ketonperoxidů na požadovanou konzistenci.

Uvedeným způsobem se připraví stabilní roztoky ketonperoxidů vhodné jako iniciátory vytvrzování kompozic na bázi nenasycených polyesterových pryskyřic. Tyto roztoky si udržují po dlouhou dobu konstantní iniciační aktivitu a snadno se dávkují. Odpadá náročná izolace a sušení krystalických typů cyklohexanonperoxidů, čímž se rovněž zvyšuje bezpečnost práce při manipulaci s těmito látkami.

Příklad 1

Do reaktoru se odváží 190 hmot. dílů cyklohexanonu a 250 hmot. dílů metylcyklohexanonu. Za stálého míchání se přidává směs 372 hmot. dílů 35% peroxidu vodíku a 1,8 ml koncentrované kyseliny sírové tak, aby teplota reakční směsi se udržovala v rozmezí 25 až 30 °C. Po skončení dávkování peroxidu vodíku se reakční směs míchá ještě 1 hod. a poté se přidá 80 hmot. dílů kalcinovaného síranu sodného, 10 minut se intenzivně míchá a ze vzniklé

směsi se oddělí organická fáze. Surový peroxid se suší přidavkem 53 hmot. dílů kalcinovaného síranu sodného po dobu 15 minut. Po filtraci se filtrát naředí 500 díly hmotovými triethylfosfátu a přidá se 150 ml 80% peroxidu vodíku a 0,2 hmot. % piperazinu.

Příklad 2

Do reaktoru se předloží 100 hmot. dílů cyklohexanonu a 300 hmot. dílů metylcyklohexanonu a za stálého míchání se přidává 200 hmot. dílů 35% peroxidu vodíku předem neutralizovaného na $\text{pH} = 7$ tak, aby teplota reakční směsi se udržovala v rozmezí 30 až 35 °C. Po dodávkování peroxidu vodíku se reakční směs míchá ještě 2 hodiny, přičemž se teplota udržuje v rozmezí 30 až 35 °C. Do reaktoru se přidá 10 hmot. dílů síranu sodného a 5 hmot. dílů chloridu draselného, oddělí se organická fáze, která se dále suší přidavkem 46 hmot. dílů kalcinovaného síranu sodného. Po oddělení organického peroxidu se tento zředí 300 hmot. díly cyklohexanonu a 100 hmot. díly triethylfosfátu, ve kterém bylo rozpuštěno 1,6 hmot. dílu 2-(2-hydroxymethyl)benztriazolu.

Příklad 3

Do reaktoru se předloží 150 hmot. dílů cyklohexanonu a 50 hmot. dílů metylcyklohexanonu a přidá se 100 hmot. dílů triethylfosfátu. Směs se ochladí na 10 °C a postupně za míchání se přidává směs 400 ml 35% peroxidu vodíku a 48 hmot. dílů koncentrované kyseliny dusičné tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 35 °C. Po skončení dávkování se nechá směs 20 minut reagovat a přidá se 40 hmot. dílů síranu sodného. Po oddělení vrstev se ke 100 hmot. dílům organické vrstvy přidá 2,5 hmot. dílů bezvodého chloridu vápenatého a po promíchání se oddělí roztok ketonperoxidu a upraví 5 hmot. díly 35% peroxidu vodíku.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy stabilních roztoků směsi cyklohexanonperoxidů a metylcyklohexanonperoxidů reakcí směsi cyklohexanonu a metylcyklohexanonu s peroxidem vodíku, vyznačující se tím, že se při počáteční teplotě -5 až 30 °C a za případné katalýzy až 8 hmot. % koncentrované kyseliny sírové a/nebo kyseliny dusičné a/nebo kyseliny fosforečné, vztaženo na celkovou hmotnost násady, ke směsi cyklohexanonu s metylcyklohexanonem ve hmot. poměru 0,2 až 3 : 1 přidá během 10 až 60 minut 25 až 40% vodný roztok peroxidu vodíku v takovém množství, aby molární poměr ketonů a peroxidu vodíku byl 1 : 2 až 4 : 1, a tak, aby teplota během reakce nepřestoupila 50 °C, přičemž po dodávkování roztoku peroxidu vodíku se případně teplota reakční směsi udržuje po dobu nejvýše 120 minut v rozmezí 25 až 45 °C, pak se do směsi přidá 5 až 15 hmot. % soli minerálních kyselin s minimální rozpustností 5 g/l, oddělená organická fáze se smísí s 0,5 až 5 hmot. % pevného dehydratačního činidla, po nejdéle 50 minutách se pevné částice odstraní a buď se takto izolované peroxidy naředí trialkylfosfátem a/nebo cykloalifatickými ketony na 20 až 80% roztok nebo se tato rozpouštědla přidají v odpovídajících množstvích již ke směsi výcho-

202 425

zích ketonů před reakcí s peroxidem vodíku, načež se konečný produkt případně stabilizuje přidavkem až 3 hmot. %, vztaženo na hmotnost roztoku, peroxidu vodíku v přepočtu na 100% koncentraci, a/nebo 0,05 až 0,5 hmotových % heterocyklických látek s 1 až 3 atomy dusíku v molekule a/nebo terciárních alifatických aminů.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že pro reakci se použije roztok peroxidu vodíku s výhodou o pH 7.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako metylcyklohexanon se použije s výhodou směs: jeho izomerů obsahující nejvýše 10 hmot. % orto-izomeru.