



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.III.1966 (P 113 776)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 8.III.1968

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c

73/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Władysław Walczak, mgr inż. Eugeniusz Drozdowski, mgr inż. Panajotis Papa-georgios, dr inż. Dionizy Gasztych

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób oczyszczania nadtlenków dwuacylowych zwłaszcza pochodnych syntetycznych kwasów tłuszczowych C₁₀—C₁₄

1

Nadtlenki dwuacylowe, zwłaszcza pochodne kwasów tłuszczowych o parzystej ilości atomów węgla, na przykład nadtlenek lauroilu, wytwarza się zazwyczaj z kwasów tłuszczowych, otrzymywanych z produktów naturalnych, takich jak oleje roślinne itp. Oleje roślinne, na przykład olej kokosowy, zawierają estry glicerynowe najwyższej kilku parzystych kwasów tłuszczowych i dzięki temu można z nich wydzielić, np. kwas laurynowy, w czystej postaci. Jeżeli chlorek lauroilu, wytworzony z czystego kwasu laurynowego, poddaje się działaniu wody utlenionej w alkalicznym środowisku wodnym, to powstały nadtlenek lauroilu wydziela się w czystej, krystalicznej postaci, podczas gdy inne produkty reakcji pozostają w środowisku wodnym. W ten sposób wytworzone nadtlenki dwuacylowe, np. nadtlenek lauroilu, mogą być stosowane, bez dalszego oczyszczania, jako inicjatory procesów polimeryzacji.

Syntetyczne kwasy tłuszczowe otrzymuje się przez utlenienie parafin. Kwasy tłuszczowe, zwłaszcza kwas laurynowy, wydziela się z produktów utleniania parafin przez rektyfikację próżniową w postaci tak zwanej „frakcji laurynowej”, zawierającej obok kwasu laurynowego również inne kwasy tłuszczowe, głównie kwas decylowy (C₁₀), kwas undecylowy (C₁₁), kwas tridecylowy (C₁₃), kwas tetradecylowy (C₁₄) oraz mniejsze ilości niższych i wyższych kwasów tłuszczowych, alkoholi, estrów, eterów i nieutlenionych lub częściowo utle-

2

nionych parafin. Z tej mieszaniny nie można wydzielić czystych kwasów tłuszczowych, np. kwasu laurynowego, przez ponowne rektyfikacje próżniowe, wskutek bliskiego położenia temperatur wrzenia składników mieszaniny i wskutek wzajemnego azeotropującego oddziaływania tych składników.

Pod wpływem działania chlorujących czynników takich jak nieorganiczne chlorki kwasowe, „frakcja laurynowa” przechodzi w mieszaninę chlorków kwasów tłuszczowych, zawierającą wszystkie pierwotne zanieczyszczenia. Jeżeli taką mieszaninę chlorków kwasowych podaje się działaniu wody utlenionej w alkalicznym środowisku wodnym, to wytworzona mieszanina nadtlenków dwuacylowych wydziela się, zależnie od temperatury i ilości zanieczyszczeń w formie bezpostaciowej, mazistej lub oleistej masy, zawierającej obok pierwotnych zanieczyszczeń produkty hydrolizy i rozkładu chlorków kwasowych i nadtlenków dwuacylowych.

Nadtlenki dwuacylowe, wytworzone z syntetycznych kwasów tłuszczowych wykazują znacznie mniejszą lub nawet nie wykazują w ogóle zdolności inicjowania procesów polimeryzacji, mimo wysokiej zawartości aktywnego tlenu. Z tego powodu nie mogą być stosowane jako inicjatory polimeryzacji, zwłaszcza w przemyśle tworzyw sztucznych. Wynalazek eliminuje tę wadę przez usunięcie szkodliwych zanieczyszczeń z surowych nadtlenków dwuacylowych, wytworzonych z synte-

tycznych kwasów tłuszczowych. Stwierdzono, że zanieczyszczenia, szkodliwe dla zdolności inicjowania procesów polimeryzacji, rozpuszczają się znacznie lepiej w niskocząsteczkowych alkoholach takich jak metanol, etanol, propanol itd., niż nad-
tlenki dwuacylowe.

Według wynalazku surowe nadtlenki dwuacylowe miesza się z niskocząsteczkowym alkoholem, przy czym zanieczyszczenia przechodzą do roztworu alkoholowego, nierozpuszczone zaś nadtlenki dwuacylowe oddziela się znanymi sposobami, zwłaszcza przez wirowanie, filtrację itp.

Korzystne jest prowadzenie operacji oczyszczania w kilku etapach, przez kilkakrotną ekstrakcję zanieczyszczeń małymi porcjami alkoholu. Jeżeli ekstrakcję zanieczyszczeń prowadzi się w temperaturze poniżej temperatury topnienia nadtlenków dwuacylowych, to z pierwotnej bezpostaciowej mazi-
stkiej lub oleistej masy powstaje zawiesina kryształów, łatwych do oddzielenia od roztworu. Jeżeli natomiast ekstrakcję zanieczyszczeń prowadzi się powyżej temperatury topnienia nadtlenków dwuacylowych, to powstają dwie ciekłe warstwy, lżejsza alkoholowa i cięższa nadtlenkowa, którą po oddzieleniu można zgranulować przykładowo przez
wlanie do zimnej wody.

Szczególną formę wykonania sposobu według wynalazku stanowi przekrystalizowanie surowych nadtlenków dwuacylowych z alkoholu. Ta forma wykonania wymaga jednak stosowania stosunkowo dużych ilości alkoholu, przez co uzyskuje się na ogół mniejszą wydajność oczyszczanego produktu. W praktyce okazało się korzystne stosowanie kombinowanej formy wykonania, polegającej na prowadzeniu ekstrakcji zanieczyszczeń w temperaturze wyższej lub w pobliżu temperatury otoczenia, po czym obniża się temperaturę, zwłaszcza do temperatury około 0°C, celem zmniejszenia rozpuszczal-

ności nadtlenków w alkoholu i w tej obniżonej temperaturze oddziela się oczyszczone kryształy nadtlenków dwuacylowych.

Przykład. 200 kg surowej, półpłynnej miesza-
niny nadtlenków dwuacylowych, zawierającej 3,02% tlenu aktywnego (co odpowiada zawartości przeliczeniowej 75% nadtlenku lauroilu) wytworzonej znanym sposobem z „frakcji laurynowej” syntetycznych kwasów tłuszczowych, miesza się z 240 kg metanolu w temperaturze 20°C przez 1 godzinę. Następnie ochładza się mieszaninę do temperatury 0°C, mieszając nadal przez 1 godzinę, odwirowuje wytworzone, białe kryształy nadtlenków dwuacylowych i przemywa 30 kg metanolu o temperaturze 0°C. Kryształy te miesza się ponownie z 100 kg metanolu o temperaturze 20°C, oziębia do temperatury 0°C, odwirowuje i przemywa 30 kg zimnego metanolu i suszy w temperaturze 20°C.

Otrzymuje się 110 kg nadtlenków dwuacylowych, zawierających 4,1% tlenu aktywnego (co odpowiada zawartości 99,65% nadtlenku lauroilu). Otrzymany produkt jest skutecznym inicjatorem polimeryzacji.

Z ługów metanolowych można zregenerować metanol przez oddestylowanie, zwłaszcza w aparaturze przepływowej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania nadtlenków dwuacylowych, zwłaszcza pochodnych syntetycznych kwasów tłuszczowych C_{10} — C_{14} , stosowanych w szczególności jako inicjatory procesów polimeryzacji **znamienny tym**, że surowe nadtlenki dwuacylowe miesza się z niższymi alkoholami, takimi jak metanol, etanol, propanol, i oddziela oczyszczone nadtlenki dwuacylowe znanymi sposobami, zwłaszcza przez odwirowanie lub odsączanie, korzystnie w temperaturze około 0°C.