



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.04.78 (P. 206484)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.12.79

Opis patentowy opublikowano: 29.04.1983

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁸ C07C 27/04

Twórcy wynalazku: Czesław Kajdas, Aldona Kwiatek, Mirosław Dominiak, Teresa Jóźwiak, Ewa Górniak

Uprawniony z patentu: Politechnika Świętokrzyska, Kielce (Polska)

Sposób wytwarzania oligorekombinatów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania oligorekombinatów alifatycznych alkoholi I-rz jednowodorotlenowych i wodoronadtlenku kumenu.

Prowadząc rozkład nadtlenu III-rz butylu w środowisku węglowodorów zachodzi rodnikowy proces reakcji rekombinacji, w wyniku którego otrzymuje się związki wielocząsteczkowe. Proces rekombinacji umożliwiający otrzymywanie cząsteczek poli-, zwany w związku z tym polirekombinacją, zgodnie z teoretycznymi założeniami W.W. Korszaka przebiega na zasadzie podwajania cząsteczki: monomer- dimer- tetramer- oktamer- itd. Według teoretycznych założeń średnia masa cząsteczkowa końcowego produktu zależy od rodzaju nadtlenu, a ściślej od rodzaju rodników jakie tworzy nadtlenek zastosowany w procesie.

Nieoczekiwanie okazało się, że prowadząc reakcję rekombinacji alifatycznych alkoholi I-rz jednowodorotlenowych w obecności wodoronadtlenku kumenu przy zachowaniu odpowiedniego ich stosunku molowego i w odpowiedniej temperaturze otrzymuje się mieszaninę głównie jednopodstawionych pochodnych benzenu, które w podstawniku posiadają grupy funkcyjne takie jak: karbonylowa, eterowa, estrowa, hydroksylowa i stanowią mieszaninę tych struktur, którą ze względu na rodzaj reakcji nazwano oligorekombinatami. Ponieważ związki tego typu są bardzo reaktywne, można je modyfikować do połączeń o

2

różnych właściwościach fizycznych i chemicznych, stosując je jako dodatki modyfikujące do substancji smarowych.

Celem wynalazku jest otrzymanie nowego typu związków-oligorekombinatów w procesie rekombinacji znanym jako polirekombinacja.

Oligorekombinaty otrzymuje się poddając rekombinacji alifatyczne alkohole I-rz jednowodorotlenowe od C₅ do C₂₀ w obecności wodoronadtlenku kumenu przy zachowaniu stosunku molowego alkoholu do wodoronadtlenku kumenu nie niższym niż 1:0,2 i nie wyższym jak 1:3,0 korzystnie 1:1,0. Reakcję prowadzi się w temperaturze o 10 stopni niższej od temperatury wrzenia alkoholu, jednak nie niższej niż 120°C i nie wyższej jak 300°C, korzystnie 200°C. W wyniku reakcji tworzą się związki o wzorach jak na rysunku, których średnia masa cząsteczkowa zależy od ilości atomów węgla w łańcuchu alifatycznym alkoholu oraz od ilości zastosowanego wodoronadtlenku kumenu i waha się w granicach 150 do 360. Oligorekombinaty są mieszaniną tlenowych jednopodstawionych benzenu wytworzonych w wyniku rekombinacji rodników pochodzących od kumenu i alkoholu oraz rekombinacji alkoholu.

Ilość otrzymanego oligorekombinatu zależy od stosunku molowego alkoholu: wodoronadtlenek kumenu.

Przykład I. 144,3 g n-nonanolu zadano w temperaturze 190°C wodoronadtlenkiem kumenu w

ilości 38,05 g, co odpowiada stosunkowi molowemu 1:0,25, wkraplając go pod powierzchnię alkoholu w atmosferze gazu obojętnego przy ciągłym mieszan-
 niu i odprowadzaniu lotnych produktów reakcji. Z
 pozostałego, po oddzieleniu części lotnych pro-
 duktu w drodze destylacji próżniowej prowadzonej
 do temperatury 115°C pod ciśnieniem 6,5 hPa od-
 dzielano lżejsze produkty i nieprzereagowaną część
 alkoholu. Pozostałość w ilości 12,5% wagowych w
 stosunku do masy użytego alkoholu stanowi oli-
 gorekombinat o masie cząsteczkowej 246 i $n_D^{20} =$
 $=1,4774$.

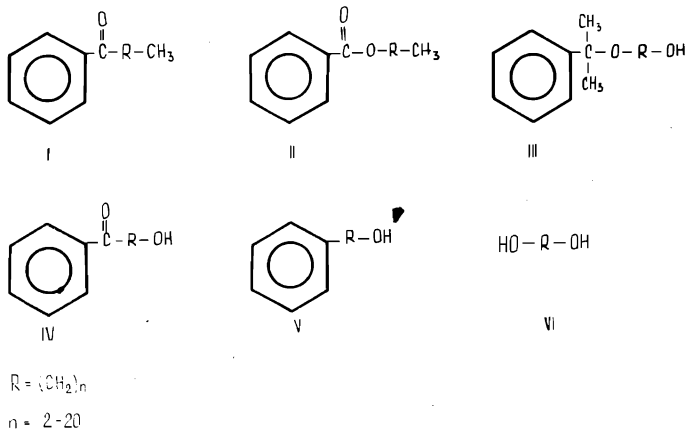
Przykład II. 144,3 g n-nonanolu zadano w
 temperaturze 190°C wodoronadtlenkiem kumenu
 w ilości 76,1 g, co odpowiada stosunkowi molowe-
 mu 1:0,5, postępując jak w przykładzie I uzyska-
 no 23,56% wagowych oligorekombinatu w stosunku
 do masy użytego alkoholu, o masie cząsteczkowej
 300 $n_D^{20} = 1,4982$.

Przykład III. 144,3 g n-nonanolu zadano w
 temperaturze 190°C wodoronadtlenkiem kumenu w
 ilości 152,2 g, co odpowiada stosunkowi molowe-
 mu 1,0:1,0, postępując jak w przykładzie I uzys-
 kano 60% wagowych oligorekombinatu w stosunku
 do masy alkoholu, o masie cząsteczkowej 290 i
 $n_D^{20} = 1,4836$.

Przykład IV. 144,3 g n-nonanolu zadano w
 temperaturze 190°C wodoronadtlenkiem kumenu w
 ilości 228,3 g, co odpowiada stosunkowi molowemu
 1,0:1,5, postępując jak w przykładzie I uzyskano
 27% wagowych oligorekombinatu w stosunku do
 masy alkoholu, o masie cząsteczkowej 282 i $n_D^{20} =$
 $=1,4894$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania oligorekombinatów o wzorach podanych na rysunku, **znamienny tym**, że prowadzi się reakcję rekombinacji alifatycznych alkoholi I-rz jednowodorotlenowych C_5-C_{20} w obecności wodoronadtlenku kumenu przy zachowaniu stosunku molowego alkohol:wodorotlenek kumenu $= 1:0,2 \div 1:3,0$, korzystnie 1:1,0 w temperaturze o 10 stopni niższej od temperatury wrzenia danego alkoholu, jednak nie wyższej jak 300°C, korzystnie 200°C, uzyskując mieszaninę jednopodstawionych pochodnych benzenu, z której to mieszaniny w drodze destylacji próżniowej prowadzonej w temperaturze wrzenia danego alkoholu wydziela się niskowrzące, małowczątkowe związki.



Rys.