

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 27.I.1967 (P 118 713)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.V.1971

Kl. 12 o, 27

MKP C 07 c, 73/10

UKD

Współtwórcy wynalazku: Istvan Dobo, József Hires, Béla Máriási

Właściciel patentu: Borsodi Vegyi Kombinat, Kazincbarcika (Węgry)

Sposób wytwarzania nadtlenodwuwęglanów organicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nadtlenodwuwęglanów organicznych o wzorze ogólnym 1, przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodnik alkilowy, zawierający 1—6 atomów węgla ewentualnie podstawiony chlorem.

Według jednego ze znanych sposobów wytwarzania tych związków (F. Strain et al. J. Am. Chem. Soc. 62, 1254-63) odpowiedni ester kwasu chloromrówkowego poddaje się reakcji z nadtlenkiem wodoru w środowisku alkalicznym.

Według innej metody W. A. Strong (I.S.C. 56, 1238, 1964) i opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2370588 odpowiedni ester kwasu chloromrówkowego poddaje się reakcji z nadtlenkiem sodowym, przy czym również uzyskuje się nadtlenodwuwęglany. Wyżej wymienione sposoby nie pozwalają na uzyskanie produktu czystego i z pożądaną wydajnością. Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2374789 wydajność tej reakcji proponowano zwiększyć w ten sposób, że roztwór eterowy estru kwasu chloromrówkowego wprowadzano w reakcję z alkalicznym wodnym roztworem nadtlenku wodoru w obecności środka wiążącego kwas, takiego jak na przykład trzeciorzędowa amina. Niedogodnością tego sposobu jest to, że eter etylowy stosowany w prowadzonym procesie na skalę przemysłową stanowi niebezpieczny rozpuszczalnik ze względu na jego łatwopalność. Ponadto kłopotliwe jest także odzyskiwanie środka wiążącego kwas jak i rozpuszczalnika. Wymie-

2

nione wyżej sposoby otrzymywania organicznych nadtlenodwuwęglanów prowadzi się przeważnie w niskich temperaturach (5—10°C), a dla uniknięcia niebezpieczeństwa wybuchu wprowadza się do reakcji substraty w ilości poniżej 1 kg.

Według holenderskiego opisu patentowego nr 298763 dwuizopropylonadtlenodwuwęglany powstają w wyniku reakcji odpowiedniego estru kwasu chloromrówkowego z emulgowaną mieszaniną nadtlenku wodoru i ługu sodowego w perhalogenowanym rozpuszczalniku wysyconym chlorowcem i wolnym od wodoru. Wydajność w tym sposobie wynosi 95%, jednakże można go stosować jedynie w skali laboratoryjnej, gdzie substraty wprowadza się do reakcji w ilości najwyżej do 1 kg.

Nadtlenodwuwęglany organiczne stosuje się jako środki inicjujące polimeryzację i jako środki pomocnicze przy bieleniu i przy dezynfekcji. Związki te zużywa się w dużych ilościach do wymienionych procesów i dlatego opłacalny i bezpieczny sposób ich wytwarzania stanowi ważny problem techniczny.

Nadmienia się, że w przypadku stosowania nadtlenodwuwęglanów jako inicjatorów polimeryzacji można je wytwarzać ogólnie znanymi metodami in situ, na przykład w autoklawie do polimeryzacji. Sposób ten znany jest z brytyjskiego opisu patentowego nr 851964. Dla zapoczątkowania polimeryzacji potrzeba jednakże większych ilości

nadtlenodwuwęglanów i dlatego wytwarzanie ich podczas polimeryzacji jest kłopotliwe.

Stwierdzono, że nadtlenodwuwęglany organiczne o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R ma wyżej podane znaczenie, można otrzymać w sposób bezpieczny i ze stosunkowo wysoką wydajnością, jeżeli odpowiedni ester kwasu chloromrówkowego zmiesza się z rozpuszczalnikiem aromatycznym, hydroaromatycznym lub alkiloaromatycznym w ilości 10–60% wagowych w stosunku do chloromrówczanu i do otrzymanego roztworu dodaje się przez równoważenie ilości nadtlenku wodoru lub alkaliczny roztwór nadtlenku wodoru z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reakcji mieściła się w zakresie 5°C–45°C. Po zakończeniu reakcji fazę organiczną oddziela się w znany sposób i ewentualnie rozcieńcza wyżej wymienionym rozpuszczalnikiem.

Jako rozpuszczalnik stosuje się korzystnie benzen, toluen, ksylen, etylobenzen, tetralinę lub dekalinę. Stosowane rozpuszczalniki działają jako środki stabilizujące i obniżają znacznie skłonność nadtlenodwuwęglanów do rozkładu, dzięki czemu wzrasta ich trwałość podczas składowania.

Sposobem według wynalazku wytwarza się głównie dwumetylo-, dwuetylo-, dwuizopropyl-, dwu-n-butylo- i izobutylo-, dwuizooamyl-, dwu-n- i cykloheksylo- oraz dwu-(2-chloroetylo)-nadtlenodwuwęglan.

Sposób według wynalazku zapewnia wysoką wydajność produktu końcowego w procesie prowadzonym na skalę techniczną.

Niżej przytoczone przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku, przy czym w celach porównawczych opisano w nich również znane metody postępowania.

Przykład I. Wytwarzanie nadtlenodwuwęglanu dwuizopropylowego w nieobecności środka stabilizującego.

W kolbie kulistej o pojemności 2 l umieszcza się 1,6 mola chloromrówczanu izopropylu i kolbę zanurza w kąpeli wody z lodem. Kolba wyposażona jest w mieszadło, lejek i termometr. W ciągu 2 godzin do estru dodaje się 2,2 mola wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 700 ml wody i 1,1 mola nadtlenku wodoru (30%) w taki sposób, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej utrzymywała się poniżej 5°C. Po zakończeniu dodawania reagentów mieszaninę miesza się w ciągu 15 minut, oddziela warstwę organiczną i przeemywa zimną destylowaną wodą wolną od chlorków, a następnie suszy bezwodnym CaCl_2 . Oznacza się zawartość aktywnego tlenu w produkcie, która wynosi 6,3%. Wydajność 65%.

Przykład II. Wytwarzanie nadtlenodwuwęglanu dwuizopropylowego w obecności środka stabilizującego.

Do reaktora szklanego o pojemności 20 litrów wprowadza się 16 moli chloromrówczanu izopropylu i dodaje 10 moli ksylenu. Reaktor wyposażony jest w płaszcz chłodzący, węzownicę chłodzącą i mieszadło. W trakcie chłodzenia do reaktora wprowadza się w ciągu 2 godzin 22 mole wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 7000 ml wody oraz 11 moli nadtlenku wodoru (30%). Tem-

peratura mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się w czasie dodawania reagentów w granicach 15–16°C. Następnie całość miesza się w ciągu 5 minut. Dalsza przeróbka mieszaniny reakcyjnej odbywa się w sposób podany w przykładzie I. Wytworzony nadtlenodwuwęglan dwuizopropylu doprowadza się do stężenia 50% przez rozcieńczenie ksylenem i oznacza w nim zawartość aktywnego tlenu. Zawartość aktywnego tlenu w produkcie wynosi 6,6%, a wydajność 80%.

Jakość produktu bada się na trwałość i porównuje okresy półtrwania (połowicznego rozkładu) produktów stabilizowanych i niestabilizowanych. Metoda badania polega na tym, że w termostacie o temperaturze 20°C zanurza się rurki kontrolne zawierające produkty poddawane badaniu. Po określonym czasie pobiera się próbki z czystego nadtlenodwuwęglanu dwuizopropylu i z jego 50% roztworu w ksylenie w celu oznaczenia zawartości czynnej substancji i ilości rozłożonego produktu. Pomiar przeprowadza się metodą jodometrii. Z otrzymanych stałych szybkości rozkładu oblicza się okresy półtrwania próbek. Okres półtrwania produktu niestabilizowanego wynosi w temperaturze 20°C, 37,5 godzin. Okres półtrwania 50% roztworu produktu końcowego w ksylenie wynosi w temperaturze 20°C — 121,9 godzin.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I z tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze 35°C. W warunkach tych zmniejsza się czas dodawania roztworu wodorotlenku sodowego i nadtlenku wodoru do 1 godziny. Zawartość aktywnego tlenu w utworzonym produkcie wynosi 6,6% a wydajność — 80%. W anologiczny sposób wytwarza się dwumetylo-, dwuetylo-, dwuizooamyl-, dwu-n-heksylo-, dwucykloheksylo- i dwu-(2-chloroetylo)-nadtlenodwuwęglan.

Przykład IV. Proces prowadzi się jak w przykładzie II. Dwu-(2-chloroetylo)-nadtlenodwuwęglan wytwarza się następująco:

W reaktorze umieszcza się 16 moli mrówczanu 2-chloroetylowego i dodaje 10 moli cykloheksanu. Podczas mieszania do mieszaniny reakcyjnej dodaje się powoli mieszaninę 22 moli wodorotlenku sodowego i 11 moli nadtlenku wodoru, uprzednio rozpuszczoną w 7000 ml wody. Czas dodawania wynosi 1 godzinę. Wydajność — 80%. Zawartość aktywnego tlenu — 6%.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie II z tym, że wytwarza się roztwór nadtlenodwuwęglanu dwuetylowego. W reaktorze umieszcza się 20 moli mrówczanu 2-chloroetylowego i 10 ml benzenu. W trakcie chłodzenia do temperatury 15°C do reaktora wprowadza się w ciągu 2 godzin mieszaninę 20 moli ługu sodowego i 10 moli nadtlenku wodoru rozpuszczoną w 6500 ml wody. Zawartość aktywnego tlenu w produkcie wynosi 5,4%, a wydajność 78%.

Przykład VI. W reaktorze jak w przykładzie II umieszcza się 15 moli chloromrówczanu izobutyloвого i 12 moli etylobenzenu. W trakcie chłodzenia do temperatury 23°C do reaktora wprowadza się mieszaninę 18 moli ługu sodowego i 9 moli nadtlenku wodoru, rozpuszczoną w 6000 ml wody. Okres dozowania mieszaniny wynosi

1,8 godz. Zawartość aktywnego tlenu w produkcie wynosi 4%, a wydajność — 80%.

Przykład VII. W reaktorze jak w przykładzie II umieszcza się 15 moli chloromrówczanu β -butoksyetylowego i 10 moli dziesięciowodoronaftalenu. Roztwór reakcyjny chłodząc utrzymuje się w temperaturze 40°C, i wprowadza się do niego mieszaninę 16 moli ługu sodowego i 8 moli nadtlenu wodoru, uprzednio rozpuszczoną w 6000 ml wody. Dozowanie mieszaniny prowadzi się w ciągu 1 godziny. Zawartość aktywnego tlenu w produkcie wynosi 2,9% a wydajność — 75%.

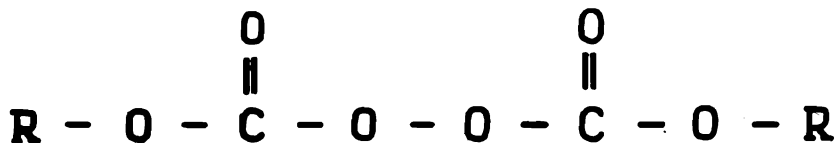
Przykład VIII. W reaktorze jak w przykładzie II umieszcza się 20 moli chloromrówczanu β -metoksyetylowego i 10 moli 1, 3, 5 trójmetylobenzenu i chłodząc do temperatury 10°C wprowadza się mieszaninę 20 moli ługu sodowego i 10 moli nadtlenu wodoru uprzednio rozpuszczoną w 7000 ml wody. Dozowanie prowadzi się w ciągu 3 godzin. Zawartość aktywnego tlenu w produkcie wynosi 3,5%, a wydajność — 75%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nadtlenuodwuwęglanów organicznych o wzorze ogólnym przedstawionym

na rysunku, w którym R oznacza rodnik alkilowy, zawierający 1—6 atomów węgla i ewentualnie podstawiony chlorem, przez działanie na roztwór odpowiedniego estru kwasu chloromrówkowego w rozpuszczalniku organicznym nadtlaniem wodoru lub alkalicznym roztworem nadtlenu wodoru, **znamienny tym**, że ester kwasu chloromrówkowego miesza się z rozpuszczalnikiem aromatycznym, hydroaromatycznym lub alkiloaromatycznym w ilości 10—60% wagowych w stosunku do ilości estru, i do otrzymanego roztworu dodaje prawie równoważną ilość nadtlenu wodoru lub alkalicznego roztworu nadtlenu wodoru z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej utrzymywała się w zakresie 5°C—45°C, po czym po zakończeniu reakcji fazę organiczną stanowiącą roztwór nadtlenuodwuwęglanu organicznego w rozpuszczalniku, oddziela się w znany sposób i ewentualnie rozcieńcza tym samym rozpuszczalnikiem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się korzystnie benzen, toluen, ksylen, etylobenzen, tetralinę lub dekalinę.



Wzór