



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219450
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 8/20

(22) Přihlášeno 16 10 81

(21) [PV 7598-81]

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 08 85

(75)

Autor vynálezu

KLÁTIL KAREL ing., DĚČÍN, FILIP OLDŘICH ing., JAROLÍMEK
PŘEMYSL RNDr. CSc., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy dianrezolu

1

Způsob přípravy dianrezolu reakcí dianu s formaldehydem v molárním poměru 1:2 až 4 za přítomnosti hydroxidu alkalického kovu v molárním poměru k dianu 0,75 až 2:1 při teplotě v rozmezí 35 až 70 °C. Uspokojivého obsahu metylolových skupin (až 35,5 %) se dosáhne už po 2 až 5 hodinách reakce.

2

Vynález se týká způsobu přípravy dianrezolu s obsahem methylolových skupin 15 až 35,5 % hmot. reakcí dianu s formaldehydem za přítomnosti hydroxidu alkalického kovu ve vodném prostředí.

Dosavadní způsoby přípravy rezolů na bázi dihydroxydifenylpropanu dále dianu) a formaldehydu byly založeny na nízkoteplotné kondenzaci dianu ve vodném alkalickém prostředí ve formě dianátu s formaldehydem v molárním poměru 1 mol dianu s 2 až 4 moly formaldehydu a 0,5 až 0,7 molů alkalických hydroxidů při teplotě 20 až 30 °C. K uspokojivému proreagování, tj. k cca 75 % využití přidaného formaldehydu bylo nutno reakční směs ponechat ve zracím zásobníku nejméně 3 dny při teplotě 25 až 30 °C. Nato byl reakční produkt vysrážen neutralizací reakční směsi 10 až 20% vodným roztokem minerální kyseliny, promyt opakovaně vodou a izolován oddělením pryskyřičné fáze od vodné. Takto připravený rezol je nízkomolekulární kondenzát s cca 15 až 30 % hmot. obsahu $-\text{CH}_2\text{OH}$ skupin, který se používá jako modifikační složka při výrobě kalafunových esterů. Vzhledem k tomuto účelu použití je nutný dostatečný obsah reaktivních $-\text{CH}_2\text{OH}$ skupin, které po dehydrataci a vzniku o-chinonmetidů reagují s dvojnou vazbou pryskyřičných kyselin v kalafuně Diels-Alderovou reakcí.

Nevýhodami uvedeného postupu jsou zejména tyto skutečnosti:

1. příliš dlouhá doba přípravy, tj. 4 dny, která je potřebná k dosažení maxima metylolových skupin,

2. nedokonalé využití formaldehydu, protože v této době zreaguje pouze cca 75 % přidaného množství, takže zbytek přejde do odpadních promývacích vod.

Lepší využití formaldehydu zvýšením teploty při reakci je omezování skutečností, že při teplotách cca 60 °C a výše dochází za těchto podmínek již k reakcím mezi $-\text{CH}_2\text{OH}$ skupinami za tvorby dimetylen-éterických vazeb a tím k houstnutí nebo dokonce zgelování produktu.

Další popsáný způsob kondenzace 1 molu dianu s 1,94 molů formaldehydu a 0,57 molu NaOH používá teploty 55 až 60 °C a reakční doby 6 hodin. Po ochlazení a neutralizaci roztokem HCl a promytí vodou se oddělí rezolová fáze. Postup se hodí pouze k přípravě rezolů s obsahem $-\text{CH}_2\text{OH}$ skupin do 15 % hmot., při snaze o jeho zvýšení zvětšením obsahu formaldehydu v reakční směsi nad 2 moly vede k rychlému sítování a vytvrzení produktu.

Nyní bylo nalezeno, že tyto nevýhody odstraňuje způsob přípravy nízkoviskózního dianrezolu s obsahem methylolových skupin 15 až 35,5 % reakcí dianu s formaldehydem v molárním poměru 1:2 až 4 za přítomnosti hydroxidu nebo hydroxidů alkalického kovu. Tento způsob spočívá v tom, že reakce probíhá za přítomnosti 0,75 až 2 molů alkalického hydroxidu nebo hydroxidů vzta-

ženo na 1 mol dianu při teplotě z rozmezí 35 až 70 °C. Po skončení kondenzace je produkt obvyklým způsobem zneutralizován vodným roztokem minerální kyseliny, promyt několikanásobně vodou a sedimentací oddělen do vodné fáze.

Výhodou tohoto způsobu je podstatné zkrácení doby reakce dianu s formaldehydem, protože maxima obsahu metylolových skupin bývá dosaženo po 2 až 5 hodinách podle zvolených podmínek reakce, dále mnohem vyšší využití formaldehydu, které činí nejméně 95 %, což vede jednak k lepšímu využití surovin, jednak ke snížení obsahu nežádoucích látek v odpadní vodě.

Možnost provedení tohoto způsobu byla nalezena při zjišťování vlivu jednotlivých parametrů, tj. teploty, množství přidaného formaldehydu a množství použitého alkalického hydroxidu. Bylo zjištěno, že nepříznivý vliv zvýšené teploty lze eliminovat do značné míry zvýšením obsahu alkalického hydroxidu a tím nalézt přijatelné podmínky pro značné zkrácení reakční doby při zachování původních vlastností produktů.

Příklad 1

V baňce se rozpustí 61,4 g NaOH ve 450 mililitrech vody, za míchání se přidá 350 g dianu při teplotě do 45 °C. Po rozpuštění se přidává 373 g 37 % formaldehydu během 20 minut tak, aby teplota nepřestoupila 50 °C. Dále se kondenzuje 4 hodiny při 50 °C. Potom se obsah ochladí na 30 °C, zneutralizuje se postupným přidáváním 735 g 10 % H_2SO_4 do pH vodné fáze 5 až 5,5. Po zastavení míchání se separovaná vrstva vody oddělí. Rezolová fáze se promyje 4 × 500 ml vody při 30 až 40 °C a nakonec se oddělí. Obsah $-\text{CH}_2\text{OH}$ skupin byl 28,8 % hm. počítáno na bezvodý rezol.

Příklad 2

Dle postupu v příkladu 1 se připraví rezol z 350 g dianu, 76,8 g NaOH, 450 g H_2O a 435 g 37 % formaldehydu. Kondenzace probíhá 3 hodiny při 60 °C. Neutralizace se provede 1100 g 10 % H_2SO_4 . Po promytí a izolaci je obsah $-\text{CH}_2\text{OH}$ skupin ve 100% rezolu 35,0 % hmot.

Příklad 3

Dle postupu v příkladu 1 se připraví rezol z 228 g dianu, 40 g NaOH a 40 g KOH, 350 g vody a 270 g 33,3 % formaldehydu. Kondenzace probíhá 3 hodiny při 55 °C. Neutralizace se provede 610 g 10 % HCl. Po promytí a izolaci je obsah $-\text{CH}_2\text{OH}$ skupin ve 100% rezolu 27,5 % hmot.

Příklad 4

Dle postupu v příkladu 1 se připraví re-

zol z 228 g dianu, 315 g 33,3 % formaldehydu, 20 g LiOH a 300 g H₂O. Kondenzace probíhá 6 hodin při 45 °C. Neutralizace se pro-

vede 270 g 15 % HCl. Po promytí a izolaci je obsah —CH₂OH skupin ve 100 % rezolu 31,7 % hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy dianrezolu s obsahem metylolových skupin 15 až 35,5 % hmot. reakcí dianu s formaldehydem v molárním poměru 1 : 2 až 4 za přítomnosti hydroxidu nebo hydroxidů alkalického kovu ve vod-

ném prostředí, vyznačený tím, že reakce probíhá za přítomnosti 0,75 až 2 molů alkalického hydroxidu nebo hydroxidů vztaženo na 1 mol dianu při teplotě v rozmezí 35 až 70 °C.