

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266095

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 10/04

(21) PV 1752-88.0

(22) Přihlášeno 17 03 88

(40) Zveřejněno 14 03 89

(45) Vydáno 13 06 90

(75)
Autor vynálezu

VOTÁPEK VÁCLAV, ZLESÁK IVAN ing. CSc., KOHOUT JOSEF ing.,
ÚSTÍ nad Labem, PRACHAŘ OTAKAR RNDr., LITOMĚŘICE, BEZEMEK JIŘÍ,
ÚSTÍ nad Labem, CHLUMECKÝ JAN, TEPLICE, HRADSKÝ JOSEF dr. ing. CSc.,
PRAHA, ZHOŘ JIŘÍ ing., BAŽOUT ZDENĚK ing., BRNO

(54)

**Způsob výroby polykondenzátu 2-naftalensulfonové kyseliny
s formaldehydem**

(57) Způsob výroby polykondenzátu 2-naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem spočívá dle řešení v kondenzaci 2-naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem a v současné esterifikaci nižším lineárním alkoholem o délce řetězce C₁ až C₄ v molárním poměru 2-naftalensulfonová kyselina:formaldehyd:alkohol 1:0,8 až 1,2:0,1 až 0,4 při teplotě 100 až 115 °C a následné neutralizaci hydroxidem sodným. Polykondenzát má použití jako modifikující přísada pro silikáty a ostatní keramické suroviny.

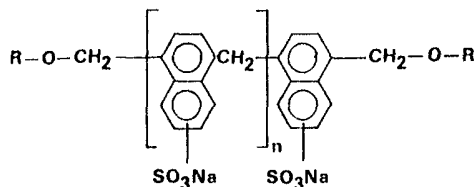
Vynález se týká způsobu výroby polykondenzátu sodné soli 2-naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem, kde koncové metyloly jsou eterifikovány nižšími alkoholy.

Dosud známé technologické postupy přípravy kondenzátů z technických naftalenusulfonových kyselin a formaldehydu, pracují obvykle s molárním poměrem 2-naftalensulfonová kyselina formaldehyd 1:0,5 až 0,9.

Vzhledem k tomu, že produkt sulfonace naftalenu obsahuje různá množství vedlejších látek jako např. alfaisomer, polysulfokyseliny, volný naftalen apod., jsou popsány různé technologické postupy přípravy kondenzátů. Tak např. pro zakondenzování volného naftalenu se přidává do reakční směsi před kondenzací část polykondenzátů 2-naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem, nebo její vodné soli, čímž se zabrání vylučování nerozpustných kondenzátů naftalenu z produktu.

Další technologické postupy připravují číře rozpustné kondenzáty s nižším molárním poměrem formaldehydu, kde převládá dinaftylmetandisulfonová kyselina. Tyto kondenzáty jsou málo stabilní v alkalickém prostředí a jejich dispergační účinnost je nízká. Dále jsou popsány polykondenzáty připravené z 2-naftalensulfonové kyseliny s obsahem 20 až 30% disulfokyselin. Tyto polykondenzáty mají tu nevýhodu, že obsahují značný podíl vysokomolekulární ve vodě nerozpustných a tedy neúčinných kondenzátů.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby polykondenzátů 2-naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem, kde koncové metyloly jsou eterifikovány nižším alkoholem, obecného vzorce,



kde n je přirozené číslo 4 až 7

a R je alkyl o délce řetězce C_1 až C_4

vyznačený tím, že 2-naftalensulfonová kyselina se kondenzuje s formaldehydem a současně eterifikuje nižším lineárním alkoholem o délce řetězce C_1 až C_4 v molárním poměru 2-naftalensulfonová kyselina: formaldehyd:alkohol 1:0,8 až 1,1:0,1 až 0,4 při teplotě 100 až 115 °C a následně se zneutralizuje hydroxidem sodným.

Zjistili jsme, že přítomnost nižšího alkoholu v reakční směsi naftalensulfonová kyselina a formaldehyd ovlivňuje velikost molekulové hmotnosti polykondenzátu, vlivem eterifikace metylolnaftalensulfonové kyseliny, která vzniká adicí formaldehydu na naftalensulfonovou kyselinu.

Eterifikovaná metylolnaftalensulfonová kyselina za daných podmínek není schopna kondenzovat s další molekulou naftalensulfonové kyseliny, ale je schopna pouze uzavírat řetězec kondenzací s metylolnaftalensulfonovou kyselinou. Tato skutečnost dovoluje přípravu polykondenzátů 2-naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem, kde koncové metyloly jsou eterifikovány, s optimálním počtem jader v distribuční křivce a vylučuje nežádoucí tvorbu vyšších polykondenzátů. Postupem podle vynálezu je zároveň omezena tvorba nižších kondenzátů, vzhledem k molárnímu poměru naftalensulfonové kyseliny a formaldehydu.

Dále jsme zjistili, že kondenzáty, kde koncové metyloly, jsou esterifikovány, jsou vysoce stabilní v silně alkalických roztocích a vykazují neobvykle vysokou dispergační účinnost.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu, jsou dále uvedeny příklady výroby polykondenzátů naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem, kde koncové metyloly jsou eterifikovány nižšími alkoholy.

P ř í k l a d 1

1 750 kg naftalenu (13,7 kg.mol, bylo sulfonováno 1 420 kg kyseliny sírové 98% (14,2 kg.mol). Během sulfonace bylo azeotropicky oddestilováno 160 l vody. Teplota během sulfonace se pohybovala od 150 do 165 °C. Po ukončení sulfonace byl naftalensulfonová kyselina s obsahem 3,7 % volné kyseliny sírové zpuštěna do smaltovaného kondenzačního reaktoru, opatřeného zpětných chladičem, míchadlem a duplikátorem pro ohřev parou, kde bylo předloženo 950 kg 37% formaldehydu (11,7 kg.mol) 400 kg vody a 50 kg (1,6 kg.mol) met. . lu.

Po napuštění sulfokyseliny, se reakční objem dostal do intenzivního varu a teplota v reaktoru vystoupila na 105 °C. Po odznění bouřlivého varu, byla reakční směs mírně přihřívána parou. Po 3 hodinách kondenzace teplota vystoupila na 112 °C. Vysoce viskozní produkt kondenzace byl zředěn 900 kg vody a vypuštěn do neutralizační kádě, kde byl po ochlazení na 40 °C zneutralizován cca 40% roztokem hydroxidu sodného na pH 7,2. Byl získán viskozní roztok polykondenzátu sodné soli 2-naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem, kde koncové metyloly jsou eterifikovány metylalkoholem.

P ř í k l a d 2

1 750 kg naftalenu (13,7 kg.mol), bylo sulfonováno 1 518 kg kyseliny sírové 98% (15,2 kg.mol). Během sulfonace byla azeotropicky oddestilována voda 167 l. Teplota během sulfonace se pohybovala od 150 až 160 °C. Po ukončení sulfonace byla naftalensulfonová kyselina s obsahem 5,4 volné kyseliny sírové zpuštěna do smaltovaného kondenzačního reaktoru o objemu 6,5 m³, opatřeného zpětným chladičem, míchadlem a duplikátorem pro ohřev parou, kde bylo předloženo 490 kg paraformaldehydu o koncentraci 95,1 % (15,5 kg.mol) a 1 200 l vody. Po napuštění sulfokyseliny se reakční objem dostal do intenzivního varu a teplota vystoupila na 108 °C. Po 45 minutách intenzivního varu bylo do kondenzační směsi připuštěno během 20 minut 312 kg (4,1 kg.mol) butylalkoholu. Potom byla reakční směs udržována 4 hodiny na teplotě 105 až 108 °C. Po této době byl obsah reaktoru zředěn 900 l vody a vypuštěn do neutralizační kádě, kde byl po ochlazení na 40 °C zneutralizován cca 40% hydroxidem sodným na pH 6,8. Byl získán viskozní roztok polykondenzátu 2-naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem, kde koncové metyloly jsou eterifikovány butylalkoholem.

P ř í k l a d 3

1 750 kg naftalenu (13,7 kg.mol), bylo sulfonováno 1 480 kg kyseliny sírové (mono-hydrátu), což odpovídá (15,1 kg.mol). Během sulfonace bylo azeotropicky oddestilováno 160 l vody. Teplota během sulfonace byla udržována na 150 až 165 °C. Po ukončení sulfonace, byla naftalensulfonová kyselina s obsahem 3,8 % volné kyseliny sírové zpuštěna do smaltovaného kondenzačního reaktoru o objemu 6,5 m³, opatřeného zpětným chladičem, míchadlem a duplikátorem pro ohřev parou, kde bylo předloženo 1 100 l vody a 432 kg paraformaldehydu o koncentraci 95,1 % (13,7 kg.mol).

Po napuštění sulfokyseliny se reakční objem dostal do intenzivního varu a teplota vystoupila na 110 °C. Po 45 min intenzivního varu, bylo do reakčního objemu připuštěno během 30 min 170 kg propanolu a 100 kg etanolu (3,5 kg.mol). Potom byla reakční směs udržována na teplotě varu 4 hodiny. Teplota dosáhla 113 °C a pak byl reakční objem zředěn 900 l vody a zpuštěn do neutralizační kádě, kde byl po ochlazení na 45 °C zneutralizován cca 40% roztokem hydroxidu sodného na pH 7,0. Byl získán viskozní roztok polykondenzátu 2-naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem, kde koncové metyloly jsou eterifikovány etanolem a propanolem.

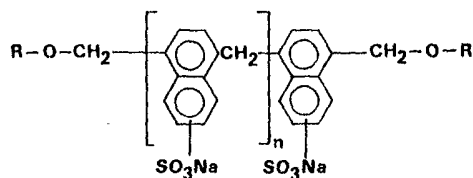
P ř í k l a d 4

1 750 kg naftalenu (13,7 kg.mol), bylo sulfonováno 1 560 kg kyseliny sírové (monohydrátu), což odpovídá (15,9 kg.mol). Během sulfonace bylo azeotropicky oddestilováno 80 l vody. Teplota během sulfonace byla udržována na 160 až 170 °C. Po skončení sulfonace, byla naftalensulfonová kyselina s obsahem 6,5 % volné kyseliny sírové zpuštěna do smaltového kondenzač. reaktoru o objemu 6,5 m³, opatřeného zpětným chladičem, míchadlem a duplikátorem pro ohřev parou, kde bylo předloženo 1 200 l vody, 464 kg paraformaldehydu o koncentraci 95,1 % (14,7 kg.mol).

Po napuštění sulfokyseliny se reakční objem dostal do varu a teplota vystoupila na 111 °C. Po 30 min intenzivního varu, bylo do reakčního objemu během 30 min připuštěno 126 kg (2,7 kg.mol) etanolu. Reakční směs byla potom udržována 4 hodiny na teplotě 106 až 108 °C. Potom byla zředěna 900 l vody a zpuštěna do neutralizační kádě, kde byla po ochlazení na 40 °C, zneutralizována cca 40% roztokem hydroxidu sodného na pH 7,3. Byl získán viskózní roztok polykondenzátu 2-naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem, kde koncové metyloly jsou eterifikovány etanolem.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby polykondenzátu sodné soli 2-naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem, kde koncové metyloly jsou eterifikovány nižším alkoholem o délce řetězce C₁ až C₄, obecného vzorce:



kde n je přirozené číslo 4 až 7 a R je alkyl o délce řetězce C₁ až C₄, vyznačený tím, že 2-naftalensulfonová kyselina se kondenzuje s formaldehydem a současně eterifikuje nižším lineárním alkoholem o délce řetězce C₁ až C₄ v molárním poměru 2-naftalensulfonová kyselina: formaldehyd; alkohol 1:0,8 až 1,2:0,1 až 0,4 při teplotě 100 až 115 °C a následně se zneutralizuje hydroxidem sodným.