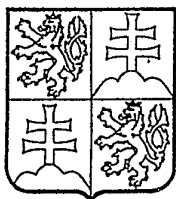


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 681

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 F 4/00,
C 07 C 303/02

(21) PV 1099-89.V
(22) Přihlášeno 20 02 89

(40) Zveřejněno 14 05 90
(45) Vydáno 25 11 91

(75) Autor vynálezu VÁCHA JAROSLAV RNDr.,
VODÁK ZDENĚK RNDr., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy kyselého katalyzátoru

(57) Způsob přípravy kyselého katalyzátoru na bázi alkylnaftalénsulfonových kyselin pro vytvrzování močovinoformaldehydových pryskyřic dle řešení spočívá v tom, že se alkylester kyseliny sírové s nejméně 3 atomy uhlíku v alkylu dávkuje do roztaveného naftalenu při udržování reakční teploty v rozsahu 110 až 150 °C po dobu 2 až 4 hodin.

Vynález se týká způsobu přípravy kyselého katalyzátoru. Alkyl-naftalensulfonové kyseliny a jejich sole jsou povrchově aktivní látky, které patří do skupiny alkylarylsulfonových kyselin. Tato skupina látek má rozsáhlé použití, nejrozšířenější jsou používány především jako anionaktivní tenzidy. Délka alkylu a volba aromatické sloučeniny ovlivňují jak jejich aplikační vlastnosti, tak i určují technologicky a ekonomicky optimální způsob přípravy. Co do objemu výroby zaujímají bezkonkurenční postavení alkylbenzensulfonové kyseliny s 10 až 15 atomy uhlíku v alkylu. Celosvětová produkce tohoto nejvýznamnějšího anionaktivního tenzidu se pohybuje v milionech tun ročně. Při alkylaci benzenu se vychází buď z n-alkenů, nebo z chloralkanů za katalýzy kyselinou sírovou, fluorovodíkem, chloridem hlinitým nebo organickými komplexy kovů. Podobné postupy se využívají i při alkylaci fenolu alkeny za katalýzy silnými minerálními kyselinami, fluoridem boritým, chloridem hlinitým, kyselinou boritou či toluensulfonovou. Alkylfenoly slouží především jako výchozí látky pro přípravu neionogenních tenzidů. Alkyl-naftalensulfonové kyseliny se 3 až 6 atomy uhlíku v alkylu mají podstatně menší význam. Přesto však nacházejí použití jako smáčedla, speciální kyselé katalyzátory, flotační činidla, flokulanty a textilní pomocné prostředky. Aplikují se hlavně ve formě amoniových solí, solí alkalických kovů a žíravých zemin.

Alkylace naftalenu je opět možná alkeny za katalýzy oxidem fosforečným, kyselinou o-fosforečnou, fluorovodíkem nebo chloridem hlinitým. Tyto postupy však vyžadují poměrně složitou aparaturu, nákladná je i separace vstupních surovin a vznikajících různých produktů. To platí i o alkylaci naftalenu alkylchloridem.

V průmyslové praxi je proto mnohem běžnější alkylace naftalenu alkoholy za přítomnosti kyseliny sírové, která katalyzuje elektrofilní alkylaci a zároveň její reakce s alkyl-naftalénem vede přímo k alkyl-naftalensulfonovým kyselinám. Pro dosažení vhodného stupně konverze je však nutné použít kyselinu sírovou ve vysokém přebytku. Po skončení reakce se oddělí alkyl či dialkylsulfonová kyselina v horní vrstvě. Spodní vrstva kyseliny sírové je zředěna reakční vodou a obsahuje vysoké procento organických látek. Její použití je problematické a její likvidace je velmi obtížná. Jsou známy i postupy, při kterých předem připravené alkylestery kyseliny sírové reagují s aromatickými uhlovodíky (US 1 670 505). Pro potlačení vedlejších reakcí se teplota udržuje tak, aby nepřesáhla 70 °C. Potom se za stálého míchání ponechá doreagovat při teplotě do 100 °C. Za těchto podmínek se čiré rozpustnosti kontrolního vzorku dosáhne za 10 hodin až několik dní.

Nyní jsme našli, že pro kyselé vytvrzování močovinoformaldehydových rezolů je optimální připravit směs alkylarylsulfonových sloučenin postupem dle vynálezu, při kterém se alkylester kyseliny sírové s nejméně 3 atomy uhlíku v alkylu dávkuje do roztaveného naftalenu při udržování reakční teploty v rozsahu 110 až 150 °C, s výhodou 125 až 135 °C.

Za těchto podmínek se uvolňuje značné množství reakčního tepla, které se odnímá externím chlazením. Vlastní reakce je zcela skončena během 2 až 4 hodin a na doreagování postačuje 1 hodina. Cílem dosavadních postupů při teplotě do 100 °C je, jak bylo uvedeno, zamezit průběhu vedlejších reakcí. Těmi jsou zejména vznik polysulfonových kyselin a nepolárních diarylsulfonů. Pro aplikaci v oboru povrchově aktivních látek, ať se již jedná o hydrotropii, smáčedla či flotaci jsou alkylarylsulfonové kyseliny příliš hydrofilní. Naopak sulfony jsou ve vodě nerozpustné.

Při aplikaci v oblasti kyselého vytvrzování dvourozměrně zesíťovaných močovinoformaldehydových rezolů do prostorové sítě není obsah sulfonů na závadu.

Polysulfonací, zejména alkylaryldisulfonové kyseliny vytváří naopak díky dvěma funkčním $-SO_3H$ skupinám lépe zesíťované rezoly. Přínosem postupu podle vynálezu je pak nejen zkrácení reakční doby, nýbrž i lepší aplikační vlastnosti kyselého katalyzátoru.

Příklad 1

Do reakční nádoby se předloží 120 g n-propylalkoholu a za stálého míchání a chlazení se dává 232 g kyseliny chlorsulfonové takovou rychlostí, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 45 °C. Po nadávkování se ponechá za chlazení 1 hodinu doreagovat. Vznikající chlorovodík se absorbuje do vody. V dalším stupni se do reakční nádoby předloží 128 g naftalenu a zahříváním se roztaví. Po dosažení teploty 100 °C se začne dávkovat 280 g kyseliny propylsírové. Reakce je silně exotermní, dávkování a chlazení se reguluje tak, aby se reakční teplota udržovala v rozmezí 120 až 140 °C. Po vydávkování celého množství se směs ponechá 1 hodinu doreagovat. Po té se směs zchladí. Při vytvrzování močovinoformaldehydových pryskyřic bylo dosaženo stejných vytvrzovacích časů a stejných parametrů vytvrzené pryskyřice jako použitím katalyzátorů připravených za teplot do 95 °C a doreagovaných několik dnů při teplotě 20 až 30 °C.

Příklad 2

Do míchané reakční nádoby se předloží 128 g n-butanolu a za stálého chlazení se přidává 232 g kyseliny chlorsulfonové. Teplota se udržuje v rozmezí 40 až 45 °C. Po vydávkování se ponechá 1 hodinu doreagovat. Plynný chlorovodík reakcí vznikající se absorbuje do vody. V dalším stupni se v míchaném reaktoru roztaví 128 g naftalenu a při teplotě 100 °C se přidá 308 g kyseliny butylsírové. Reakce se provádí při teplotě 120 až 140 °C. Získaná kyselina vytvrzuje močovinoformaldehydové pryskyřice o 5 až 10 % účinnější než produkt získaný sulfonací oleem a kyselinou sírovou.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy kyselého katalyzátoru na bázi alkylnaftalénsulfonových kyselin pro vytvrzování močovinoformaldehydových pryskyřic, vyznačený tím, že se alkylester kyseliny sírové s nejméně 3 atomy uhlíku v alkylu dává do roztaveného naftalenu při udržování reakční teploty v rozsahu 110 °C až 150 °C po dobu 2 až 4 hodin.