



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240 157

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 07 83
(21) PV 5461-83

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 61/10

(40) Zveřejněno 13 06 85
(45) Vydáno 01 06 87

(75) KLÁTIL KAREL ing., DĚČÍN; FILIP OLDŘICH ing.;
Autor vynálezu JAROLÍNEK PŘEMYSL ing. RNDr. CSc.; NOVOTNÝ JAROSLAV ing.;
JAHNEL RICHARD, ÚSTÍ NAD LABEM; OSWALD ANTON ing., PRIEVIDZA;
JEHLÁR PETER ing. CSc.; GAJDOŠ FRANTIŠEK ing., PARTIZÁNSKE

(54) Způsob přípravy fenolických rezolů

Vynález řeší způsob ovládání pH při kyselé kondenzační fázi přípravy směsných rezolů na bázi /ne/substituovaných fenolů a/nebo bisfenolů a formaldehydu. K ovládání pH kyselé kondenzace se podle vynálezu použije organická nebo minerální kyselina s hodnotou pKa v rozmezí 1,2 až 4,9 v množství 10^{-2} až $0,5 \text{ mol/dm}^3$.

Vynález se týká způsobu přípravy fenolických rezolů na bázi formaldehydu a nesubstituovaných i substituovaných fenolů eventuelně bisfenolů.

Rezoly na bázi formaldehydu a nesubstituovaných i substituovaných fenolů eventuelně bisfenolů se připravují společnou kondenzací fenolických složek a formaldehydu za normální nebo zvýšené teploty ve vodném prostředí, v alkalickém, neutrálním nebo kyselém prostředí. V alkalickém prostředí probíhá převážně adice formaldehydu na vodík CH skupiny aromatického jádra do ortho nebo para polohy vzhledem k fenolickému hydroxylu za tvorby metylolové skupiny $-\text{CH}_2\text{OH}$. V kyselém prostředí pak probíhá navíc reakce mezi metylolovými skupinami za tvorby metylénéterových můstků $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ a dále reakce, které končí tvorbou metylénových vazeb $-\text{CH}_2-$.

Někdy se používá kombinace dvou kondenzací, t.j. nejprve v alkalickém prostředí, kdy kondenzace probíhá v homogenní fázi a potom kondenzace kyselá, která probíhá v heterogenní fázi. Při alkalické kondenzaci se používá nejčastěji přídavku alkalických hydroxidů. Při okyselování pro kyselou fázi kondenzace je třeba přidávat minerální nebo organickou kyselinu a sledovat pH vodné fáze. Během přidávání kyseliny se neutralizuje alkálie na sůl a vylučuje se vzniklý rezol. Přebytkem kyseliny se pak nastaví žádané pH vodné fáze.

Tato neutralizace však neprobíhá kvantitativně. Zbytek alkálie, vázaný v rezolu jako fenolát je obtížně kvantitativně neutralizovatelný, protože poslední fáze neutralizace probíhá v heterogenní soustavě rezol-vodná fáze. Proto dochází k situaci, kdy vodná fáze vykazuje již vhodné pH pro kyselou kondenzaci, avšak během této kondenzace se kyselina zneutralizuje zbytkem alkálie, vázané dosud v rezolu a pH se posune nežádoucím způsobem do vyšších hodnot. To má za následek, že neprobíhá předpokládaný reakční mechanismus, neboť druh probíhajících reakcí silně závisí na pH reakčního prostředí. Zvýšení pH má za následek zastavení síťovacích reakcí a reakcí vedoucích k vyšší molekulové hmotnosti produktu. Je tedy nutno ^{pro} kyselou kondenzací zajistit určitý přebytek kyseliny, který současně zaručí udržení potřebného pH i neutralizaci zbytkové alkálie vázané v rezolu.

Nyní bylo nalezeno, že lze připravit rezoly na bázi jednosytných fenolů substituovaných a/nebo nesubstituovaných a/nebo bisfenolů a formaldehydu postupnou alkalií a kyselou kondenzací podle vynálezu tak, že k nastavení pH kyselé kondenzace v rozmezí 1-4 se přidá ke zneutralizované vodné fázi organická kyselina, jejíž pKa leží v rozmezí 1,2 - 4,9, jako kyselina mravenčí, octová, propionová, mléčná a šťavelová nebo minerální kyselina, jako kyselina sírová, chlоровodíková v takovém množství, aby její koncentrace ve vodné fázi činila 10^{-2} mol/dm³ až 0,5 mol/dm³.

Měřením pH na množství přidané kyseliny jsme zjistili, že v určitém rozmezí koncentrací volné kyseliny ve vodné fázi je průběh hodnot pH poměrně plochý a že lze využít přídatku kyseliny v definovaném rozmezí k zajištění hodnoty pH pro kyselou kondenzaci. Způsobem podle vynálezu se zajišťuje stabilita pH v rozmezí 1-4, nutném pro zdařilý průběh kyselé kondenzace. Směs je též odolná vůči eventuelním změnám, způsobeným pokračující neutralizací zbytků alkálie, vázané v rezolu.

Příklad 1

240 157

Po skončení alkalické kondenzace 300 g p-terc.butyl-fenolu a 32 g dianu s 373 g formaldehydu o koncentraci 36,7% hmotnostních, při které bylo použito 121,2 g roztoku NaOH o koncentraci 15% hmot., byl produkt neutralizován 127 ml roztoku kyseliny sírové o koncentraci 15% hmot. do pH vodné fáze 6,7. Při přechodu do kyselého prostředí bylo použito 50 ml roztoku kyseliny sírové o koncentraci 10% hmot., čímž bylo dosaženo pH vodné fáze 1,7. Přídavkem dalších 100 ml roztoku kyseliny sírové o koncentraci 10% hmot. bylo dosaženo pH vodné fáze 1,05. Koncentrace kyseliny sírové v oddělené vodné fázi byla $2,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

Příklad 2

Po skončení alkalické kondenzace 300 g p-terc.butyl-fenolu a 32 g dianu s 373 g formaldehydu o koncentraci 26,7% hmot., při které bylo použito 121,2 g roztoku NaOH o koncentraci 15% hmot., byl produkt neutralizován 127 ml roztoku kyseliny sírové o koncentraci 15% hmot. do pH vodné fáze 6,9. Po neutralizaci byl produkt převeden do kyselého prostředí 50 ml kyseliny mravenčí o koncentraci 10% hmot., přičemž bylo dosaženo pH vodné fáze 2,7. Přídavkem dalších 100 ml roztoku kyseliny mravenčí o koncentraci 10% hmot. bylo dosaženo pH vodné fáze 2,2.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

240 157

Způsob přípravy fenolických rezolů na bázi jednosytných fenolů substituovaných a/nebo nesubstituovaných a / nebo bisfenolů a formaldehydu postupnou alkalickou kondenzací a kyselou kondenzací, vyznačený tím, že k nastavení pH kyselé kondenzace v rozmezí 1 až 4 se přidá ke zneutralizované vodné fázi organická kyselina, jejíž pK_a leží v rozmezí 1,2 až 4,9, jako kyselina mravenčí, octová, propionová, mléčná a šťavelová nebo minerální kyselina jako kyselina sírová, chlorovodíková v takovém množství, aby její koncentrace ve vodné fázi činila 10^{-2} až $0,5 \text{ mol/dm}^3$.