



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **58613** (13) **U**
(51) МПК
C07C 31/24 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПЕНТАЕРИТРИТУ І ДИПЕНТАЕРИТРИТУ

1

2

(21) а201012655

(22) 25.10.2010

(24) 26.04.2011

(46) 26.04.2011, Бюл.№ 8, 2011 р.

(72) ДЕМЧЕНКО ОЛЬГА ОЛЕКСАНДРІВНА, БЕЛ-
КІН ДАВИД ІЛЛІЧ

(73) ДЕМЧЕНКО ОЛЬГА ОЛЕКСАНДРІВНА, БЕЛ-
КІН ДАВИД ІЛЛІЧ

(57) Спосіб одержання пентаеритриту і дипента-
еритриту шляхом конденсації ацетальдегіду і фор-
мальдегіду у присутності гідроксиду натрію, виді-
лення, розділення і очищення продуктів, що
утворилися, відомими способами, який **відрізня-**

ється тим, що для підвищення виходу дипентае-
ритриту при збереженні високого загального вихо-
ду продуктів і спрощенні технологічного процесу,
конденсацію альдегідів проводять в реакторі змі-
шування, в який при температурі реакційної суміші
15-50 °С безперервно вводять ацетальдегід, фор-
мальдегід і гідроксид натрію в мольному відно-
шенні 1,0:4,0-5,0:1,1-1,5, з такою об'ємною швидкі-
стю, щоб ступінь перетворення (конверсія)
ацетальдегіду в кінцеві продукти за час перебу-
вання в реакторі складав 70-90 %

Корисна модель відноситься до способів одержання багатоатомних спиртів, конкретно до способу сумісного одержання пентаеритриту і дипентаеритриту.

Пентаеритрит традиційно використовується для одержання лакофарбних матеріалів, полімерів, пластифікаторів, антипиренів, змашувальних і інших матеріалів [1, 2]. Діпентаеритрит, який раніше розглядався як небажаний побічний продукт синтезу пентаеритриту, стає все більш важливою сировиною для одержання спеціальних смол і пок-

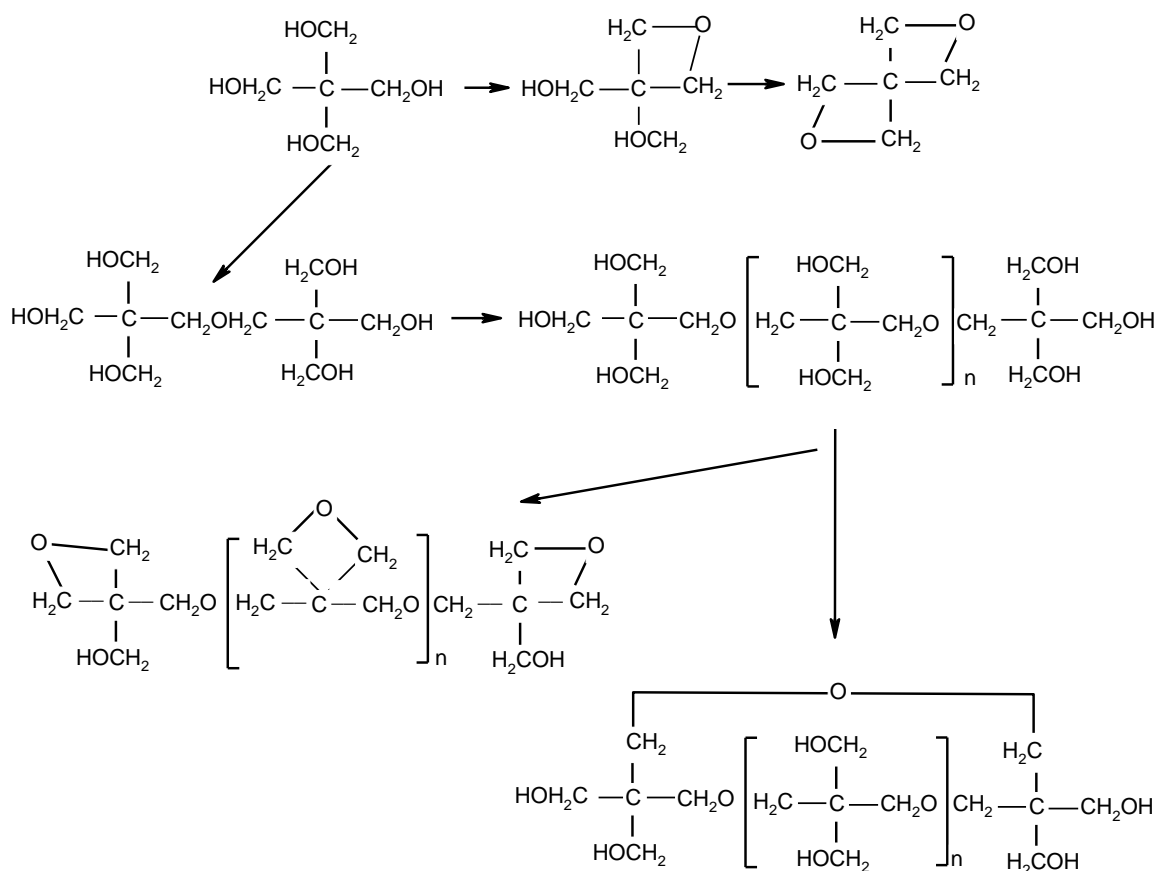
риттів, що мають високу швидкістю висихання, твердість і водостійкість, а також у виробництві полімерних матеріалів, мастил, складних ефірів багатоосновних кислот, як антикоагулянтів полімерів, що містять хлор, і інших цінних продуктів [3-6].

Відомий спосіб одержання дипентаеритриту [7, 8] нагріванням пентаеритриту у присутності кислотного каталізатора до температури 180-240°С, коли протікають реакції з одержанням простих ефірів, що частково відображає схема

(13) **U**

(11) **58613**

(19) **UA**



Одним з недоліків цього способу є одержання суміші простих ефірів від дипентаеритриту до декапентаеритриту (поліпентаеритритриту), а також циклічних ефірів.

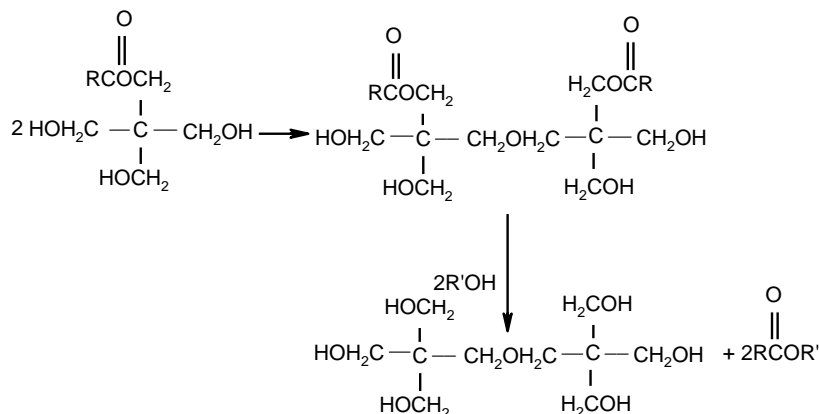
Відомий спосіб одержання дипентаеритриту [9], згідно якому, для зменшення кількості поліпентаеритритів, дегідратація пентаеритриту проводиться у присутності кислотного каталізатора так, щоб ступінь перетворення пентаеритриту не перевищував 25%. У атмосфері азоту при 240°C суміш пентаеритриту і фосфорної кислоти в мольному відношенні 1:0,0035 протягом години збагачується дипентаеритритом.

Склад одержаного продукту: масова частка пентаеритриту 79,7%, дипентаеритриту 11,6%,

трипентаеритриту 1,6%, а поліпентаеритрити відсутні. Для подальшого збагачення продукту дипентаеритритом використовується кристалізація у воді і фільтрування.

Одним з недоліків цього способу є низький ступінь перетворення пентаеритриту в дипентаеритрит, що приводить до одержання суміші з низьким вмістом дипентаеритриту і ускладнює виділення цього продукту.

Відомий спосіб одержання дипентаеритриту [10] дегідратацією неповних ефірів пентаеритриту і карбонових кислот, наприклад, оцтової, у присутності аліфатичної сульфокислоти, наприклад, етансульфокислоти, з подальшим алкоголізом складного ефіру дипентаеритриту у присутності мінеральної кислоти



Дегідратація проводиться при температурі 175-180°C і залишковому тиску 25-30 мм рт. ст. до припинення відгонки води і карбонової кислоти. До залишку суміші ацетатів пентаеритриту і дипентаеритриту додається метанол і концентрована соляна кислота. З суміші відганяється метанол і метилацетат. Продукт з молярною часткою пентаеритриту 66,5% і дипентаеритриту 33,5% відділяється фільтруванням. Для відділення дипентаеритриту продукт змішується з водою в масовому відношенні 1:4,6, і нагрівається до температури 47°C. При цій температурі дипентаеритрит відділяється фільтруванням.

Одним з недоліків цього способу є необхідність використання органічних кислот і метанолу, а також складність процесів гідролізу складних ефірів і відгонки метилацетату.

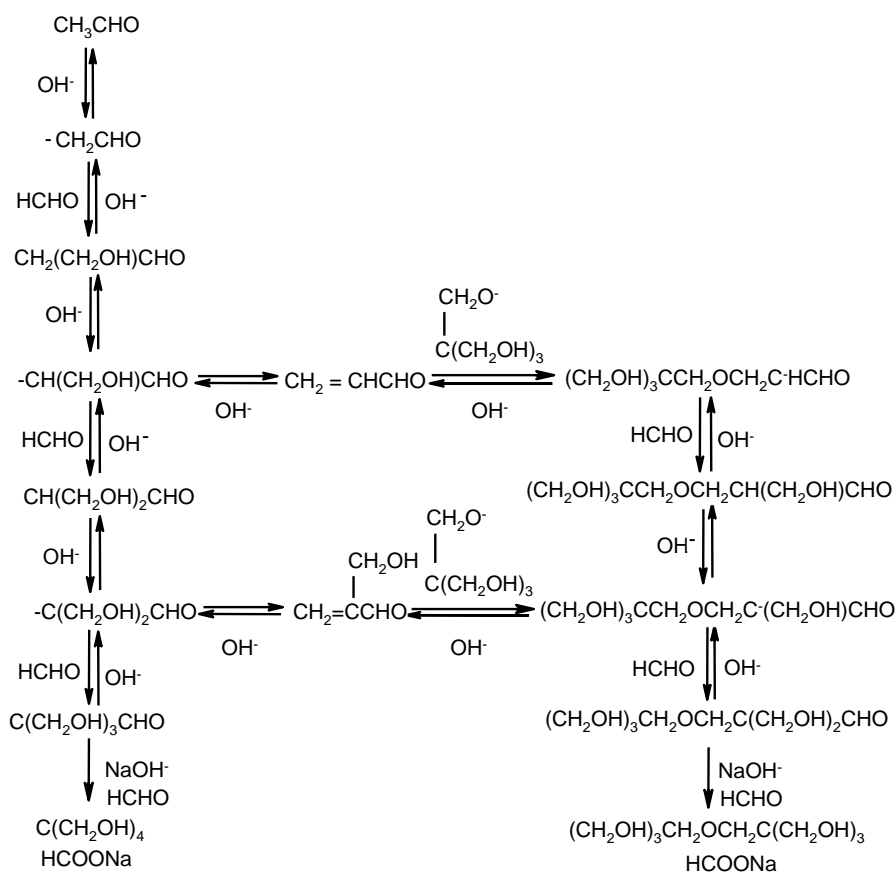
Загальним недоліком розглянутих способів [7-10] є необхідність проведення процесів при висо-

кій температурі і в твердій фазі, що значно ускладнює технологічний процес і вимагає використання спеціальних реакторів.

Разом з тим дипентаеритрит можна одержати одночасно з пентаеритритом в реакції конденсації ацетальдегіду або акролеїну з формальдегідом у присутності лужного конденсуючого агента.

Реакції утворення дипентаеритриту протікають паралельно реакціям утворення пентаеритриту згідно схемі [11]. Загальні для двох напрямів реакцій проміжні альдегіди метилолоцетовий і диметилолоцетовий в лужному середовищі дегідратуються в оборотних реакціях з одержанням акролеїну і метоксиакролеїну [12].

Іонізований пентаеритрит в оборотних реакціях приєднується до цих ненасичених альдегідів з одержанням проміжних продуктів, з яких виходить дипентаеритрит.



Як видно, вихід дипентаеритриту зростає при відносному збільшенні концентрації пентаеритриту [13] і ненасичених альдегідів. Проте проста заміна ацетальдегіду на акролеїн не приводить до помітної зміни перебігу реакцій і підвищення виходу дипентаеритриту унаслідок оборотної реакції гідратації акролеїну з одержанням метилолоцетового альдегіду [14]. Тільки при заміні ацетальдегіду на акролеїн і додаванні пентаеритриту до початку реакцій вихід дипентаеритриту зростає [15].

Вихід дипентаеритриту знижується при збільшенні надлишку формальдегіду, що зв'язане, зок-

рема, з утворенням в оборотній реакції полуацеталу пентаеритриту і формальдегіду [16], з якого виходить биспентаеритритформаль.

Є також дані про те, що вихід дипентаеритриту зростає при використанні гідроксиду калію [17].

Всі відмічені особливості так чи інакше використовуються в різних способах одержання пентаеритриту і дипентаеритриту.

Відомий спосіб одержання дипентаеритриту [6] конденсацією акролеїну з формальдегідом у присутності гідроксиду лужного або лужноземельного металу, згідно якого процес ведуть при

мольному відношенні акролеїну, формальдегіду і гідроксиду металу 1:3-7:0,25-2,0 при температурі 50-90 °С у присутності пентаеритриту в кількості від 0,1 до 2,0 моль на 1 моль акролеїну.

Спочатку готують розчин суміші формальдегіду і акролеїну, потім при вказаній температурі в суспензію пентаеритриту у воді при перемішуванні протягом 50 хвилин одночасно зливають розчин цієї суміші і водний розчин гідроксиду металу. При проведенні реакції без додаткового пентаеритриту вихід пентаеритриту 59 %, дипентаеритриту 15 %, трипентаеритриту і поліпентаеритриту 5,6%, загальний вихід продуктів 80 % з розрахунку на акролеїн. При додаванні пентаеритриту в кількості 1 моль на 1 моль акролеїну вихід пентаеритриту 3 %, дипентаеритриту 42%, трипентаеритриту і поліпентаеритриту 51%, загальний вихід продуктів 96 % з розрахунку на акролеїн. Вміст дипентаеритриту в суміші продуктів 22 %.

Відомий спосіб одержання дипентаеритриту [18] в реакції пентаеритриту з акролеїном і формальдегідом при температурі 0-50 °С, мольному відношенні: пентаеритриту і акролеїну 0,2-3,0:1,0 (краще 0,8:2,0), формальдегіду і акролеїну 1,0-10,0:1 (краще 3,0-6,0) у присутності гідроксиду

металу, узятим в кількості, що перевищує на 10-20 % стехіометрично необхідну. Згідно цьому способу акролеїн вводиться у водну суміш формальдегіду, гідроксиду металу і пентаеритриту протягом 15 хвилин при вказаній температурі. Вихід дипентаеритриту 77-82 %, трипентаеритриту 3,7-21 %, при загальному виході пентаеритриту, дипентаеритриту і трипентаеритриту 82-88 %. Вміст дипентаеритриту в суміші продуктів 43 %.

Все ж таки, за даними патенту [15], в розглянутих умовах вихід пентаеритриту 47,5 %, дипентаеритриту 14,5 %, трипентаеритриту 2,5 %, біспентаеритритформалю 10,1 %, при загальному виході продукту 76,1 %. Вміст дипентаеритриту в суміші продуктів 9,8 %.

Відомий спосіб одержання дипентаеритриту [15] реакцією пентаеритриту з акролеїном і формальдегідом при температурі 20 - 50°С, і загальному мольному відношенні: акролеїну, формальдегіду, гідроксиду натрію і пентаеритриту 1,0:4,0-5,0:1,2:1,0-2,5. Згідно цього способу у водну суміш формальдегіду, гідроксиду натрію і пентаеритриту вводиться протягом 15-60 хвилин при вказаній температурі водна суміш акролеїну і формальдегіду.

Таблица 1

Загальне мольне відношення: акролеїну, формальдегіду, гідроксиду натрію і пентаеритриту	Температура °С	Вихід продуктів з розрахунку на акролеїн, %			
		пентаеритриту	дипентаеритриту	трипентаеритриту	Сумарний з урахуванням поліпентаеритриту
1:4:1,2:1	20	33,6	40,1	9,8	90,6
1:5:1,2:1	40	28,2	47,1	15,0	95,3
1:5:1,2:1	50	28,8	49,1	12,5	95,0
1:5:1,2:2	40	12,1	58,9	11,9	89,9
1:5:1,2:2,5	40	4,7	67,1	16,9	95,9

Відповідно до таблиці 1 вихід продуктів з розрахунку на акролеїн залежить від умов реакцій. Вміст дипентаеритриту в суміші продуктів 26-30 %

Окрім відмічених окремих недоліків, розглянутим способом [6,15,18] властиві також загальні недоліки. При використанні акролеїну збільшуються витрати і ускладнюється технологічний процес, тому що акролеїн дорожча сировина, ніж ацетальдегід, і менш зручний в зберіганні унаслідок його схильності до полімеризації. При використанні додаткового пентаеритриту збільшуються непродуктивні витрати і ускладнюються технологічні процеси випарювання реакційної суміші, кристалізації і фільтрування продуктів, очищення пентаеритриту, що повертається, яке необхідне, щоб не допустити накопичення побічних продуктів, зокрема, тих, що підвищують кольоровість готової продукції, а також глибшої переробки маткових розчинів.

У той же час дипентаеритрит можна одержати і в звичайному синтезі пентаеритриту з використанням ацетальдегіду, виключивши при цьому недоліки, зв'язані з використанням акролеїну.

У звичайному синтезі пентаеритриту в періодичному реакторі або в реакторі витіснення вихід дипентаеритриту зростає із зменшенням мольного відношення ацетальдегіду і формальдегіду [19].

Відомий спосіб [20] одержання пентаеритриту і дипентаеритриту, згідно якому ацетальдегід, формальдегід, гідроксид кальцію і вода змішуються в мольному відношенні 1:3:0,5:14 при температурі 20 °С і перемішуються при цій температурі протягом 24 годин. Виходить суміш пентаеритриту і дипентаеритриту, що містить, за даними патенту, до 36 % дипентаеритриту. Недолік цього способу полягає в низькому виході суміші продуктів, який при вказаній кількості формальдегіду взагалі не може бути вище 75 % з розрахунку на ацетальдегід (для одержання одного моля пентаеритриту витрачається один моль ацетальдегіду і чотири моля формальдегіду).

Відомий спосіб [17] одержання пентаеритриту і дипентаеритриту, що відрізняється від описаного вище способу [20] тим, що у водний розчин ацетальдегіду і формальдегіду, узятих в мольному відношенні 1:4, при температурі 30°С поступово вноситься водний розчин гідроксиду калія. За даними

патенту вихід поліпентаеритриту складає 26-33%, а загальний вихід продуктів не указується. Проте в цих умовах загальний вихід продуктів з розрахунку на ацетальдегід не перевищує 75 %. Недолік цього способу полягає у використанні дорогого лужного агента гідроксиду калію і в низькому виході суміші продуктів.

Поступове введення ацетальдегіду в суміш формальдегіду і гідроксиду металу дозволяє проводити процес при зниженій поточній концентрації ацетальдегіду і відносно вищій концентрації пентаеритриту, що утворюється, в реакційній суміші, а це сприяє збільшенню виходу і пентаеритриту і дипентаеритриту.

Відомі способи одержання пентаеритриту [21, 22], згідно яким ацетальдегід вводиться у водний розчин формальдегіду і гідроксиду натрію протягом однієї години при температурі що поступово зростає від 15-20 °C до 25-42°C. Мольне відношення ацетальдегіду і формальдегіду 1:4,5-5,0. Вихід суміші пентаеритриту і дипентаеритриту складає близько 90-95 % з розрахунку на ацетальдегід, а вміст дипентаеритриту в суміші близько 10-12 %.

Недоліком цього способу є відносно низькі вихід дипентаеритриту і його вміст в суміші продуктів.

Відомий спосіб одержання пентаеритриту і дипентаеритриту [23], згідно якому в розчин формальдегіду, гідроксиду натрію і пентаеритриту при температурі 22 °C протягом однієї години вноситься ацетальдегід. Мольне відношення ацетальдегіду, формальдегіду, гідроксиду натрію і пентаеритриту 1,0:5,0:1,4:1,0. Вихід пентаеритриту 52 %, дипентаеритриту і трипентаеритриту 25 %, а загальний вихід продуктів 77 % з розрахунку на ацетальдегід. В результаті виходить суміш продуктів, що містить 15 % дипентаеритриту і трипентаеритриту.

Цьому способу властиві всі відмічені вище недоліки, зв'язані з використанням додаткового пентаеритриту: збільшення непродуктивних витрат і ускладнення технологічних процесів випарювання реакційної суміші, кристалізації і фільтрування продуктів, очищення пентаеритриту, що повертається, яке необхідне, щоб не допустити накопичення побічних продуктів, зокрема тих, що підвищують кольоровість готової продукції, а також глибокої переробки маткових розчинів.

Всі відмічені вище недоліки можуть бути усунені при проведенні синтезу пентаеритриту з використанням ацетальдегіду, формальдегіду і гідроксиду натрію, узятих в мольному відношенні 1,0:4,0-5,0:1,1-1,5 в реакторі змішення безперервної дії, в якій одночасно окремими потоками вводиться ацетальдегід, формальдегід і гідроксид натрію з такою об'ємною швидкістю, при якій ступінь перетворення (конверсія) ацетальдегіду в кінцеві продукти достатньо високий - 70-90%. В цьому випадку реакції протікають при підвищених значеннях відносин концентрацій формальдегіду і ацетальдегіду, і концентрацій пентаеритриту і ацетальдегіду (у розглянутих вище способах остання умова досягається використанням додаткового пентаеритриту в кількості 0,5-0,7 моль на один моль ацетальдегіду), що сприяє одночасно і збі-

льшенню загального виходу пентаеритриту і дипентаеритриту до 90-96 %, і збільшенню змісту дипентаеритриту в отримуваній суміші продуктів до 26-30 %. При цьому технологічний процес здійснюється не тільки в режимі звичайного виробництва пентаеритриту з використанням ацетальдегіду, коли відсутні непродуктивні витрати при випарюванні, кристалізації, виділенні і очищенні продуктів, але і в неускладненому безперервному режимі стадії конденсації ацетальдегіду і формальдегіду.

Ступінь перетворення ацетальдегіду в кінцеві продукти в реакторі змішення p в %, може бути проконтрольована шляхом вимірювання концентрації гідроксиду натрію в початковому розчині луж і в потоці, що виходить з реактора:

$$\beta = 84(n_{\text{NaOH}} - C_{\text{NaOH}}V_{\Sigma})$$

де n_{NaOH} - кількість молей гідроксиду натрію, що вводиться в реактор, з розрахунку на 1 моль ацетальдегіду, моль/моль;

C_{NaOH} - концентрація гідроксиду натрію в реакторі, моль/л;

V_{Σ} - об'єм суміші всіх реагентів і води, що вводяться в реактор, з

розрахунку на 1 моль ацетальдегіду, л/моль.

Приклад 1. У реактор місткістю 10 л, забезпечений мішалкою, термометром і сорочкою для охолодження водою, безперервно і одночасно вводяться: 2,8 мл/мін ацетальдегіду, 2,5 мл/мін формаліну, що містить 37 %(мас.) формальдегіду, і 8,3 мл/мін водного розчину луж, що містить 8,3%(мас.) гідроксиду натрію (мольне відношення ацетальдегіду, формальдегіду і гідроксиду натрію 1,0:5,0:1,4). У реакторі підтримується постійна температура 30°C. Концентрація в реакційній суміші, що безперервно виходить з реактора: пентаеритриту 0,47 моль/л, дипентаеритриту 0,08 моль/л, трипентаеритриту 0,008 моль/л, гідроксиду натрію 0,25 моль/л, формальдегіду 0,8 моль/л. Час перебування в реакторі близько 120 хвилин, ступінь перетворення ацетальдегіду в кінцеві продукти близько 90 %.

Реакційна суміш, що виходить з реактора, безперервно пропускається при температурі 40 °C через другий такий же реактор. Концентрація в реакційній суміші на виході з другого реактора: пентаеритриту 0,52 моль/л, дипентаеритриту 0,093 моль/л, трипентаеритриту 0,007 моль/л, гідроксиду натрію 0,16 моль/л, формальдегіду 0,47 моль/л.

Вихід продуктів з розрахунку на ацетальдегід: пентаеритриту 69,3%, дипентаеритриту 24,8%, трипентаеритриту 2,8%, загальний вихід продуктів 96,9%, а вміст дипентаеритриту в суміші продуктів 25,6%(мас).

Далі реакційна суміш переробляється відомими способами. Наприклад, суміш нейтралізується кислотою до pH 6, з неї віддаляється залишковий формальдегід, суміш випарюється, залишок охолоджується до температури 20°C. Продукти розділяються і очищаються кристалізацією з водних розчинів, фільтруванням опадів на центрифугі з фільтруючою перегородкою з металевої сітки і висушуються.

В результаті виходить два готові продукти: пентаеритрит, що містить 3%(мас.) дипентаеритриту,

і дипентаеритрит, що містить 8 % (мас.) пентаеритриту і 10 % (мас.) трипентаеритриту. Масове співвідношення готових пентаеритриту і дипентаеритриту 2,8:1,0.

Приклад 2. В умовах прикладу 1 в перший реактор безперервно і одночасно вводяться: 3,7 мл/мін ацетальдегіду, 3,3 мл/мін формаліну, що містить 37 % (мас.) формальдегіду, і 11,0 мл/мін водного розчину луж, що містить 8,3 % (мас.) гідроксиду натрію. Час перебування в реакторі близько 90 хвилин, ступінь перетворення ацетальдегіду в кінцеві продукти близько 70 %.

Концентрація в реакційній суміші на виході з другого реактора: пентаеритриту 0,54 моль/л, дипентаеритриту 0,076 моль/л, трипентаеритриту 0,004 моль/л, гідроксиду натрію 0,17 моль/л, формальдегіду 0,49 моль/л. Вихід продуктів з розрахунку на ацетальдегід: пентаеритриту 72 %, дипентаеритриту 20,2 %, трипентаеритриту 1,6 %, загальний вихід продуктів 93,8 %, а вміст дипентаеритриту в суміші продуктів 21,5 % (мас.).

Масове співвідношення готових пентаеритриту і дипентаеритриту 3,6:1,0.

Приклад 3. В умовах прикладу 1 в перший реактор безперервно і одночасно вводяться: 2,8 мл/мін ацетальдегіду, 2,25 мл/мін формаліну, що містить 37 % (мас.) формальдегіду, і 7,7 мл/мін водного розчину луж, що містить 8,3 % (мас.) гідроксиду натрію (мольне відношення ацетальдегіду, формальдегіду і гідроксиду натрію 1:4,5:1,3).

Концентрація в реакційній суміші на виході з другого реактора: пентаеритриту 0,43 моль/л, дипентаеритриту 0,11 моль/л, трипентаеритриту 0,01 моль/л, гідроксиду натрію 0,13 моль/л, формальдегіду 0,24 моль/л.

Вихід продуктів з розрахунку на ацетальдегід: пентаеритриту 57,3%, дипентаеритриту 29,3%, трипентаеритриту 4,0 %, загальний вихід продуктів 90,6 %, а вміст дипентаеритриту в суміші продуктів 32,3 % (мас.).

Масове співвідношення готових пентаеритриту і дипентаеритриту 1,8:1,0.

Приклад 4. В умовах прикладу 2 в першому реакторі підтримується температура 40 °C' Ступінь перетворення ацетальдегіду в кінцеві продукти близько 90 %.

Концентрація в реакційній суміші на виході з другого реактора: пентаеритриту 0,50 моль/л, дипентаеритриту 0,09 моль/л, трипентаеритриту 0,006 моль/л, гідроксиду натрію 0,10 моль/л, формальдегіду 0,25 моль/л. Вихід продуктів з розрахунку на ацетальдегід: пентаеритриту 66,7 %, дипентаеритриту 24,0 %, трипентаеритриту 2,4 %, загальний вихід продуктів 93,1 %, а вміст дипентаеритриту в суміші продуктів 25,8 % (мас.).

Масове співвідношення готових пентаеритриту і дипентаеритриту 2,7:1,0.

Література

1. Berlow E., Barth R. H., Snow J. E. The pentaerythritols. - New York.; Reinholds Publ. Corp., 1958. - 317 p.

2. Brochard J.E. Pentaerythritol. Fabrication, proprietes et emplois dans l'industrie des resines // Rev. prod. chim. - 1959. - Vol. 6. - P. 7-12.

3. Пат. 2577770 США, МКИ C08G 63/00. Alkyd resins / Kass P., Wicks Z.W.- Заявл. 07.08.1946:Опубл. 11.12.1957.

4. Пат. 4202806 США, МПК C08K 5/053. Stabilization of chlorine-containing resins / Yoshida N., Matuyama T.- Заявл. 20.04.1978:Опубл. 13.05.1980.

5. Пат. 4501840 США, МКИ C07F 9/6574. Alkaline modified pentaerythritol stabilizer for vinyl chloride resin /Werle P., Merk W. - Заявл. 20.10.1983.- Опубл. 26.02.1985.

6. Авторск. свид. 387959 СССР, МПК C07C 31/24. Способ получения ди- и трипентаэритриту /Луев С.Е., Одинокое В.Н., Епимахова О.В., Образцов А.Е.-Заявл.26.02.1971:Опубл.22.06.1973.

7. Пат. 2495305 США, МПК C07D 305/00. Esters of pentaerythritol dehydration products / Wyler J.A.- Заявл. 10.07.1946:Опубл.24.01.1950.

8. Пат. 3000901 США, МПК B28D 1/00. Dehydration of pentaerythritol / Wyler J.A.- Заявл. 04.05.1959: Опубл. 19.09.1961.

9. Пат. 5254749 США, МПК C07C 41/09. Process for producing dipentaerythritol / Kambara Y., Idemoto T., Ono Y., Tona C. - Заявл. 25.07.1991 Юпубл. 19.10.1993.

10. Пат. 3069475 США, МПК C08G 63/00. Process for the production of dipentaerythritol / Paramus H.S.- Заявл. 19.06.1959:Опубл. 18.12.1962.

11. Белкин Д.И. Побочные реакции, приводящие к простым эфирам и ацеталам ИЖ. прикл. химии. 1986. - Т. 59. -С. 401-405.

12. Vik J.E. Studies on intermediates involved in the syntheses of pentaerythritol and related alcohols. On the kinetics of the base catalyzed aldol condensation reactions of intermediate aldehydes with formaldehyde // Acta. shem. Scand. - 1974. - Vol. B28. - P. 325-332.

13. Trevoy L.M., Muers M.E. Pentaerythritol derivatives. Mechanism of formation of dipentaerythritol // Canad. J. Chem. -1963.- Vol. 41.- P. 770-776.

14. Guba G., Lukacovic L. Stanovenie a funkcia akroleinu v reakcnych zmesiah pri priprave pentaerytritolu. // Petrochemia. -1979.-Т. 19.-№ 6.-С. 198-206.

15. Пат. 6121499 США, C07C 41/01 . Process for producing polyhydroxy ethers and unsymmetrical polyhydroxy ethers obtainable with the process / Morawietz M., Arntz D., Hopp M. - Заявл. 03.03.1998:Опубл. 19.09.2000. Заявка 19708695A1 ФРГ, C07C 43/13, 41/06. Verfahren zur Herstellung von Polyhydroxyethern und hiermit erhaltliche unsymmetrische Polyhydroxyether / Morawietz M., Arntz D., Hopp M. - Заявл. 04.03.1997 : Опубл. 10.09.1998.

16. Пат. 2464430 США, МКИ C07D 319/06. Production of formal pentaerythritol / Bart R.H., Snow J.E. - Заявл. 10.10.1945: Опубл. 15.03.1949.

17. Пат. 2490567 США, МПК C07C 43/00. Preparation of polypentaerythritols / Wyler J.A.-Заявл. 10.06.1947 : Опубл. 06.12.1949.

18. Авторск. свид. 197741 ЧССР, МПК C07C 31/18 Sposob vyroby dipentaerytritolu z nizkym obsahom vyssich pentaerytritolu / Guba G., Macho V., Koudelka L., Komora L.- Заявл.31.08.1979:Опубл.28.02.1983.

19. Белкин Д.И. Исследование зависимости выхода пентаэритриту и дипентаэритриту от на-

чальных условий реакции конденсации формальдегида и ацетальдегида // Ж. прикл. химии. 1979. - Т.52. - С. 237-239.

20. Пат. 2325589 США, МПК C07C 43/00. Acetaldehyde-formaldehyde condensation product /BriedE.A. - Заявл. 08.03.1941.- Оpubл. 03.08.1943.

21. Пат. 2401749 США, МКИ C07C 31/24. Pentaerythritol / Burghard R.E., Bart R.H. - Заявл. 12.05.1942 : Оpubл. 11.06.1946.

22. Авторск. свид. 237838 ЧССР, МКИ C07C, 29/14, Sposob pripravy pentaerytritolu / Lichvar M., Komora L., Macho V., Sabados J. .- Заявл 18.07.1983.-Оpubл. 15.03.1987.

23. Пат. 2441597 США, МКИ C07C 31/24. Manufacture of pentaerythritol / Remensnyder J.P., Bowman P.I., Bart R.H. - Заявл. 24.04.1943 : Оpubл. 18.05.1948.