



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 02.VIII.1969 (P 135 196)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 31.X.1972

Kl. 8k, 1/40

MKP D06m 13/46

UKD

Współtwórcy wynalazku: Maria Najnusz, Dominik Nowak

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska
(Polska)

Sposób wytwarzania spieralnego środka antyelektrostatycznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spieralnego środka antyelektrostatycznego, zwłaszcza dla włókien syntetycznych przez reakcję alkilowania III rzędowych etoksyloowanych amin.

Według dotychczas znanych sposobów spieralne środki antyelektrostatyczne wytwarza się przez alkilację III rzędowych amin za pomocą chlorowanych pochodnych poliglikoli etylenowych, bogatych w mostki tlenowe ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$) o ciężarze cząsteczkowym wyższym od 150, lub są otrzymywane przez reakcję amin ze związkami alkilującymi zawierającymi hydrofobowy rodnik o ilości węgla $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$.

Znane są również środki antyelektrostatyczne będące IV rzędowymi solami amoniowymi otrzymanymi na bazie pochodnych pirydyny. Ponadto znane są liczne środki antyelektrostatyczne nie będące IV rzędowymi solami amoniowymi.

Jednakże wszystkie wymienione środki albo wymagają do syntezy skomplikowanej i kosztownej aparatury, albo surowce stosowane do ich otrzymania są drogie lub zbyt toksyczne, względnie otrzymane produkty cechują niewystarczające własności antyelektrostatyczne.

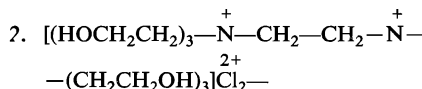
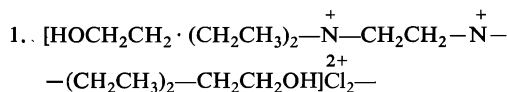
Celem wynalazku było otrzymanie środka antyelektrostatycznego o lepszych niż dotychczas własnościach zwłaszcza do spieralnej impregnacji włókien syntetycznych przy jak najniższych kosztach produkcji. Ponadto celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu syntezy środka antyelektrostatycznego, aby otrzymać produkt nadający się do natychmiastowego stosowania w zakładach włókienniczych bez dodatkowych procesów

2

emulgowania lub rozpuszczania i sporządzania kąpeli impregnacyjnej.

Sposobem według wynalazku spieralne środki antyelektrostatyczne zwłaszcza dla włókien syntetycznych otrzymuje się w reakcji alkilowania dwuetyloetanolaminy lub trójetanolaminy za pomocą 1,2-dwuchloroetanu.

W wyniku tej reakcji otrzymuje się IV rzędowe chlorki amoniowe o następującej budowie:



Tak wytworzone IV rzędowe chlorki amoniowe dwuetyloetanolaminy lub trójetanolaminy po przeprowadzeniu procesu rafinacji stosowane są z dobrym efektem w charakterze środków antyelektrostatycznych.

Reakcja alkilacji dwuetyloetanolaminy lub trójetanolaminy z 1,2-dwuchloroetanem przebiega z dostatecznie dużą szybkością dopiero w temperaturze o kilkadziesiąt stopni wyższej od temperatury wrzenia 1,2-dwuchloroetanu pod normalnym ciśnieniem ($T_{w760} - 83,5^\circ\text{C}$) oraz od temperatury wrzenia mieszaniny 1,2-dwuchloroetanu i dwuetyloetanolaminy lub trójetanolaminy w ilościach stechiometrycznych. Dlatego też

zastosowano 3 warianty prowadzenia tego procesu, w taki sposób, aby uzyskać żadaną temperaturę reakcji.

W przypadku pierwszym syntezę prowadzi się ogrzewając w autoklawie ciśnieniowym stechiometryczne ilości dwuetyloetanoloaminy lub trójetanoloaminy i 1,2-dwuchloroetanu w atmosferze azotu przy nadciśnieniu rzędu 0,5–10 atm w temperaturze 115–140°C w czasie 10–20 godzin.

W przypadku drugim proces prowadzi się pod ciśnieniem normalnym stosując duży nadmiar wyższej wrzącej aminy dwuetyloetanoloaminy lub trójetanoloaminy w temperaturze 115–150°C w czasie 15–25 godzin.

W przypadku trzecim proces prowadzi się również pod normalnym ciśnieniem stosując duży nadmiar 1,2-dwuchloroetanu, który jest dozowany pompą na dno reaktora wypełnionego dwuetyloetanoloaminą lub trójetanoloaminą w temperaturze 110–150°C w czasie 15–25 godzin. Reakcję przerywa się, gdy zawartość wolnych amin osiągnęła wartość poniżej 2% wagowych.

Produkty alkilacji posiadają postać krystaliczną, barwę ciemnobrazową i zanieczyszczone są produktami ubocznymi, które wytwarzają się w procesie alkilacji. Aby uzyskać produkty czyste, mieszaninę poddaje się rafinacji w roztworze wodnym, eliminując tym samym proces krystalizacji wymagający stosowania rozpuszczalników.

W tym celu do reaktora ochłodzonego do temperatury 75–85°C dozuje się wodę w takiej ilości, aby otrzymać roztwór o stężeniu 60% wagowych soli amoniowej. Następnie po dokładnym wymieszaniu roztwór zakwasza się przy pomocy kwasu octowego do pH = 5–6, po czym do roztworu wprowadza się węgiel aktywny w ilości 2–10% wagowych w przeliczeniu na 100% sól amoniową. Roztwór miesza się w czasie 2–10 godzin.

Otrzymany produkt jest bezbarwnym roztworem wodnym soli amoniowej IV rzędowej. Po rozcieńczeniu do stężenia 50% może być traktowany jako produkt handlowy.

Efekt antyelektrostatyczny osiąga się po naniesieniu na włókno lub tkaninę roztworu o stężeniu powyżej 0,25% wagowych, wysuszeniu i klimatyzacji w czasie od 24–48 godzin w temperaturze 20°C i przy wilgotności względnej powietrza 65–70%.

Przykład I. Do autoklawu ciśnieniowego wprowadza się 147 g (1,5 mola) 1,2-dwuchloroetanu i 234 g (2 mole) dwuetyloetanoloaminy. Autoklaw przedmuchuje się strumieniem azotu, a następnie w atmosferze azotu pod ciśnieniem 1 atm ogrzewa się mieszaninę do temperatury 120°C i w tych warunkach utrzymuje się mieszaninę reakcyjną przez około 15 godzin, aż do uzyskania zawartości wolnych amin poniżej 2%.

Następnie zawartość autoklawu schładza się do temperatury około 75°C, po czym otwiera się odpowietrzenie. Następnie do autoklawu wprowadza się wodę do uzyskania stężenia roztworu około 60% wagowych. Roztwór zakwasza się kwasem octowym do pH = 5–6 i wprowadza do mieszalnika, w którym poddaje się go procesowi rafinacji. W tym celu do roztworu dodaje się 5% wagowych węgla aktywnego. Rafinację prowadzi się

w temperaturze około 20°C w czasie około 10 godzin aż do uzyskania barwy 1–5 w skali jodowej. Następnie produkt sączy się na nuczyci lub prasie filtracyjnej i rozcieńcza do stężenia 50% wagowych.

5 **Przykład II.** Do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną wprowadza się 98 g (1 mol) 1,2-dwuchloroetanu i 585 g (5 moli) dwuetyloetanoloaminy. Reakcję prowadzi się w strumieniu azotu w temperaturze 140°C, w czasie 20 godzin. Reakcję przerywa się w momencie
10 gdy zawartość wolnych amin w mieszaninie wynosi poniżej 2% wagowych. Nadmiar dwuetyloetanoloaminy oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem około 100 Torr.

15 W celu usunięcia polimerycznych zanieczyszczeń powstałych w wyniku reakcji ubocznych w procesie alkilacji, sporządza się 60% wodny roztwór soli amoniowej. Roztwór ten poddaje się zobojętnieniu za pomocą kwasu octowego do pH = 5–6, po czym wprowadza się węgiel aktywny w ilości 3% wagowych. Całość ogrzewa się do temperatury około 100°C i w tej temperaturze
20 rafinuje w czasie około 5 godzin. Proces rafinacji kończy się z chwilą uzyskania barwy w granicach 1–5 w skali jodowej dla ściśle 50% roztworu wodnego soli. Roztwór soli sączy się od węgla aktywnego na nuczyci lub prasie filtracyjnej i rozcieńcza do stężenia 50%.

25 **Przykład III.** Do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną wprowadza się 149 g (1 mol) trójetanoloaminy i w temperaturze 115°C w czasie 25 godzin dozuje się za pomocą pompy 490 g (5 moli), 1,2-dwuchloroetanu wprowadzając go małymi porcjami na dno reaktora.

30 Proces prowadzi się w strumieniu azotu. Dozowanie 1,2-dwuchloroetanu kończy się po uzyskaniu zawartości amin w produkcie syntezy poniżej 2% wagowych. Następnie produkt poddaje się rafinacji jak w przykładzie I lub II.

35 Otrzymany według przykładów I, II, III produkt handlowy o stężeniu 50% wagowych jest środkiem antyelektrostatycznym spieralnym; posiada wolne aminy w ilości poniżej 0,5% wagowych i zawiera chlor nieorganiczny w ilości 10–12% wagowych. Produkt wykazuje barwę w skali jodowej w granicach 1–5.

40 Środek o stężeniu 0,5% w roztworze wodnym naniesiony na włókna anilany podwyższa jego przewodnictwo do wartości wyższych od $1 \cdot 10^{-9}$ g/om.

Zastrzeżenie patentowe

50 Sposób wytwarzania spieralnego środka antyelektrostatycznego, zwłaszcza dla włókien syntetycznych, **znamienny tym**, że dwuetyloetanoloaminę lub trójetanoloaminę poddaje się procesowi alkilacji za pomocą 1,2-dwuchloroetanu w temperaturze 110–150°C w czasie
55 15–25 godzin do osiągnięcia zawartości wolnych amin w mieszaninie poniżej 2% wagowych, po czym otrzymane sole IV rzędowe rafinuje się za pomocą węgla aktywnego w roztworze wodnym przy pH niższym od 7, w temperaturze 20–100°C, w czasie 2–10 godzin.