

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57794

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.XII.1966 (P 118 006)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 16.VIII.1969

Kl. 8 k, 1/40

MKP D 06 m

15/52

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Dominik Nowak, mgr inż. Maria Majnusz,
mgr inż. Zygmunt Hehn, Janina DrausWłaściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania niespiralnego środka antyelektrostatycznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania niespiralnego środka antyelektrostatycznego do włókien syntetycznych, zwłaszcza tkanin i dzianin poliakrylonitrylowych i poliamidowych, przez reakcję żywicy melaminowej modyfikowanej bezwodnikiem kwasu octowego z solami IV-rzędowymi, pochodnymi poliglikoli etylenowych i dwuetyloetanoloaminy.

Znane są trwałe środki antyelektrostatyczne, które zawierają zdolne do likwidowania ładunków elektrostatycznych IV-rzędowe sole amoniowe pochodne amin i tlenku etylenu, ale ich trwałość na tkaninie lub dzianinie uzyskuje się za pomocą żywic epoksydowych lub akrylowych, co ze względów ekonomicznych jest niekorzystne. Znane są również środki antyelektrostatyczne trwałe na bazie tańszych żywic melaminowych i poliglikoli. Środki te są produktami bezpośredniej reakcji melaminy, formaldehydu i poliglikolu o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Jednakże słabe własności antyelektrostatyczne poliglikolu oraz mała tendencja żywicy melaminowej modyfikowanej poliglikolem do polikondensacji na tkaninie powoduje, że preparaty te są mało efektywne.

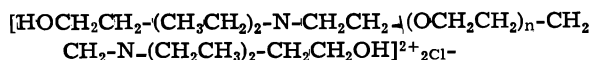
Celem wynalazku jest otrzymanie środka antyelektrostatycznego trwałego posiadającego dobre własności antyelektrostatyczne przy jak najniższych kosztach produkcji.

Aby ten cel osiągnąć opracowano taki sposób wytwarzania trwałego środka antyelektrostatycz-

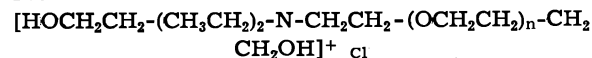
2

nego, w którym IV-rzędowe sole amoniowe zawierające łańcuchy polieterowe polimerów tlenku etylenu charakteryzujące się lepszymi od poliglikoli własnościami antyelektrostatycznymi, związane na drodze reakcji z żywicą melaminową modyfikowaną bezwodnikiem kwasu octowego. Zastosowano surowce produkcji krajowej.

Sposobem według wynalazku trwały środek antyelektrostatyczny otrzymuje się w reakcji alkilowania III-rzędowej aminy etoksyloowanej-dwuetyloetanoloaminy za pomocą chlorowych pochodnych poliglikoli etylenowych. W wyniku tej reakcji otrzymuje się IV-rzędowe chlorki amoniowe o następującej budowie strukturalnej:



lub



Chlorowe pochodne poliglikoli etylenowych otrzymuje się z poliglikoli etylenowych o średnim ciężarze cząsteczkowym 150—600, przy czym stosuje się zarówno dwuchlorowe pochodne poliglikoli zawierające od około 10—40% chloru, jak również mieszaninę chlorohydryn i dwuchlorków poliglikoli o zawartości od 5—35% wagowych chloru.

Dwuchlorki poliglikoli otrzymuje się w reakcji poliglikoli z chlorkiem tionylu. Natomiast miesza-

ninę chlorohydryn i dwuchlorków otrzymuje się w reakcji poliglikoli z gazowym chlorowodorem.

Reakcję alkilowania dwuetyloetanoloaminy za pomocą dwuchlorków oraz mieszaniny chlorohydryn i dwuchlorków poliglikoli etylenowych prowadzi się w atmosferze azotu w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło oraz chłodnicę zwrotną. Reakcja przebiega bez rozpuszczalnika i bez katalizatora, pod normalnym ciśnieniem w temperaturze od 100–160°C w czasie od 3–36 godzin. Stosuje się równoważne ilości reagentów (ilość dwuetyloetanoloaminy obliczona z ilości chloru zawartego w chlorkach stosowanych do reakcji).

Reakcja ulega zakończeniu, gdy zawartość wolnej dwuetyloetanoloaminy obniży się do wartości poniżej 2% wagowych.

Produkt reakcji zawierający około 90–98% IV-rzędowych chlorków amoniowych i poniżej 2% wolnej dwuetyloetanoloaminy jest stosowany do reakcji z żywicą melaminową. Żywicę melaminową stanowiącą polieter metylowy polimetylolomelaminy poddaje się reakcji estryfikacji z bezwodnikiem kwasu octowego w temperaturze wrzenia mieszaniny pod chłodnicą zwrotną w czasie od 10–30 godzin, przy stosunku wagowym żywicy do bezwodnika od 1:1 do 1:30. Reakcję uważa się za zakończoną, gdy ustali się liczba kwasowa mieszaniny reakcyjnej. Nadmiar bezwodnika oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem do uzyskania liczby kwasowej produktu w granicach od 5–10.

Otrzymany poliester octowy polimetylolomelaminy o liczbie estrowej od 250–600 poddaje się reakcji z IV-rzędową solą amoniową w temperaturze 80–130°C, w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło szybkoobrotowe w czasie od 1–30 godzin. Stosunek wagowy żywicy do IV-rzędowej soli amoniowej wynosi od 1:1 do 1:5. Reakcję kończy się, gdy liczba estrowa mieszaniny reakcyjnej obniży się do wartości około 25–50.

Otrzymany produkt barwy kremowej, ciągliwy o konsystencji miodu, posiada bardzo dobre własności antyelektrostatyczne, dobrze emulguje się w wodzie o temperaturze 30–40°C. Trwałość jego na pranie mokre uzyskuje się po poddaniu tkaniny zaimpregnowanej preparatem procesowi polikondensacji w dogrzewaczu w temperaturze 140°C w czasie 5 minut.

Przykład I. 196 g (1 mol) dwuchlorku zawierającego 35,6% chloru otrzymanego z poliglikolu o średnim ciężarze cząsteczkowym 160, ogrzewa się z 234 g (2 mole) dwuetyloetanoloaminy w atmosferze azotu w temperaturze 140°C, w czasie 5 godzin. Produkt reakcji jest substancją półpłynną (konsystencja miodu) barwy jasnożółtej, dobrze rozpuszczalny w wodzie. Produkt zawiera 96,5% wagowych IV-rzędowej soli amoniowej i 1,1% wagowych wolnej dwuetyloetanoloaminy.

500 g polieteru metylowego polimetylolomelaminy oraz 500 g bezwodnika kwasu octowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia mieszaniny w czasie 20 godzin. Liczba kwasowa mieszaniny reakcyjnej ustala się i wynosi około 140. Po oddestylowaniu nadmiaru bezwodnika pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 20 mm Hg otrzymany poliester octowy polimetylolomelaminy posiada liczbę estrową około 400 i jest

bezbarną, półpłynną masą. 100 g poliestru octowego polimetylolomelaminy oraz 200 g IV-rzędowej soli amoniowej ogrzewa się w czasie 2 godzin w temperaturze 120°C, silnie mieszając.

Otrzymany produkt o liczbie estrowej około 45 jest gęstą, ciągliwą substancją barwy kremowej, dobrze emulguje się w wodzie o temperaturze 30–40°C i nadaje impregnowanej tkaninie lub dzianinie po dogrzeniu w temperaturze 140°C w czasie 5 minut bardzo dobre własności antyelektrostatyczne, trwałe na pranie mokre.

Przykład II. 100 g mieszaniny chlorohydryn i dwuchlorków zawierającej 31,6% chloru otrzymanej z poliglikoli etylenowych o średnim ciężarze cząsteczkowym 155, ogrzewa się ze 104 g dwuetyloetanoloaminy (stosunek reagentów równoważnikowy, wyznaczony z zawartości chloru w chlorkach) w temperaturze 140°C, w czasie 4 godzin, w atmosferze azotu. Produkt reakcji jest ciałem stałym o konsystencji pasty, barwy białej. Zawiera 95% wagowych IV-rzędowej soli amoniowej i 1,4% wagowych wolnej dwuetyloetanoloaminy.

200 g powyższej IV-rzędowej soli amoniowej oraz 100 g poliestru octowego polimetylolomelaminy otrzymanego według przykładu I ogrzewa się w temperaturze 120°C w czasie 2 godzin w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło szybkoobrotowe. Produkt reakcji o liczbie estrowej około 30 jest gęstą, ciągliwą substancją barwy kremowej, dobrze emulguje się w wodzie o temperaturze 30–40°C i nadaje impregnowanej tkaninie lub dzianinie po dogrzeniu w temperaturze własności antyelektrostatyczne trwałe na pranie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania niespieralnego środka antyelektrostatycznego do włókien syntetycznych, zwłaszcza tkanin i dzianin z włókien poliakrylonitrylowych i poliamidowych, **znamienny tym**, że dwuetyloetanoloaminę poddaje się reakcji alkilowania za pomocą chlorowych pochodnych poliglikoli w temperaturze 100–160°C, w czasie 3–36 godzin, przy równoważnikowym stosunku substratów, po czym otrzymane sole IV-rzędowe wiąże się na drodze reakcji z żywicą melaminową modyfikowaną bezwodnikiem kwasu octowego w temperaturze 80–130°C, w czasie 1–30 godzin przy stosunku wagowym soli do żywicy od 1:1 do 5:1.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reakcji alkilowania dwuetyloetanoloaminy stosuje się dwuchlorki poliglikoli etylenowych o średnim ciężarze cząsteczkowym 150–600, zawierające od 10–40% wagowych chloru, lub mieszaninę chlorohydryn i dwuchlorków poliglikoli etylenowych o średnim ciężarze cząsteczkowym 150–600, o zawartości chloru od 5–35% wagowych.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żywicę melaminową przed reakcją z IV-rzędową solą amoniową modyfikuje się bezwodnikiem kwasu octowego w temperaturze wrzenia, w czasie 10–30 godzin przy stosunku wagowym żywicy do bezwodnika od 1:1 do 1:30.
4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że stosuje się żywicę melaminową posiadającą liczbę estrową w granicach od 250–600.