

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.05.74 (P. 171082)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 20.07.1978

95533

MKP D06m 11/00

Int. Cl.² D06M 11/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Dominik Nowak, Alina Kowalska-Kiedik, Zygmunt Hehn, Henryk Żoła

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, „Bla-chownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania środka do apretury ognioodpornej tkanin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka do apretury ognioodpornej tkanin, zwłaszcza bawełnianych, przez reakcję związków fosfonowych z żywicami melaminowymi lub mocznikowymi.

Według dotychczas znanych sposobów środki przeznaczone do apretury ognioodpornej materiałów tekstylnych wytwarza się przez reakcję kondensatów metylolomelaminy z kwaśnymi związkami fosforu. Odmiany sposobów postępowania w procesie znane są z patentów USA nr opisów 2582961, 2781281 oraz 2711998. Impregnacje tekstylii przeprowadzone wymienionymi środkami ulegają spieraniu, ponieważ stosowane do wytwarzania apretury, związki kwaśne fosforu w formie jonowej zostają w czasie prania wymieniane na jony Na^+ i Ca^{++} .

Również produkty otrzymane według patentu Wielkiej Brytanii nr opisu 835581 i USA nr opisu 2971929 zawierające w swej strukturze wiązania fosforo-amidowe lub fosforo-amidanowe, stosowane do obróbki tkanin, dają apretury ognioodporne mało trwałe.

Znane środki otrzymane według patentu USA nr opisu 3210350, na drodze reakcji chlorków cyjanurowych z fosforynami alkilu, są również mało stabilne ze względu na zachodzące w czasie procesy hydrolizy.

Ponadto stosowany do syntezy kwas cyjanurowy, jest bardzo toksyczny a produkcja wytwarzania znacznie droższa niż w przypadku stosowania żywic

2

melaminowych, co ogranicza stosowanie tych produktów.

Znane są także środki do apretury ognioodpornej o stosunkowo dużej trwałości, otrzymane na bazie produktów kokondensacji pochodnych fosfiny z metylolomelaminami na przykład według patentu USA nr opisu 3050522 z dwubutylofosfiny, według patentów Wielkiej Brytanii nr opisu 882993 i 884785, USA nr 2722108, 2809941, 2812311 oraz 2911322 z chlorku fosfiny lub związku tetrahydroksy-metylofosfonowego.

Związki otrzymane według tych sposobów cechują się stosunkowo dobrymi właściwościami impregnatów, jednak procesy ich wytwarzania są trudne do przeprowadzenia w skali przemysłowej, ze względu na właściwości toksyczne stosowanych w tych procesach związków fosfinowych i trudności techniczne, występujące podczas obróbki tkanin tymi środkami.

Z francuskiego opisu patentowego nr 2099972 znane jest otrzymywanie związków triazynyloaminoalkilofosfoniowych, które stosowane do impregnacji ognioodpornej tkanin dają dość trwałe apretury.

Związki triazynyloamino-alkilo-fosfoniowe otrzymuje się na drodze reakcji metylolomelaminy z trójalkilofosforynem, chlorku cyjanurowego z dwualkilo-1-aminoalkilofosfonianem, alkoksymetylomelaminy z fosforynem, alkoksymetylomelaminy z dwualkilo-fosfonianem, metylomelaminy lub alko-

ksymetylomelaminy z dwualkilo-1-hydroksyalkilofosfonianem.

W procesie stosuje się żywice oczyszczone wstępnie przez destylację przy czym reakcję prowadzi się wobec katalizatorów kwaśnych w rozpuszczalnikach organicznych, przy czym produkt reakcji żywicy melaminowej lub mocznikowej ze związkami fosfonowymi uwalnia się od nieprze-reagowanych surowców i rozpuszczalnika na drodze destylacji próżniowej. Do sporządzenia kąpiei apraterskich stosuje się 30–40% wagowych otrzymanych związków.

Celem wynalazku było opracowanie ekonomicznego sposobu wytwarzania środka do apretury ognioodpornej tkanin, możliwego do zastosowania w skali przemysłowej, który naniesiony na tkaniny nadawałby tkaninom impregnację ognioodporne i trwałe, a więc odporne na wielokrotne pranie i nie wykazującego własności toksycznych.

Sposobem według wynalazku środek do apretury ognioodpornej tkanin, zwłaszcza tkanin bawełnianych wytwarza się przez reakcję wysokoskondensowanych żywic melaminowych lub estru octowego żywic melaminowych albo żywic mocznikowych z estrem etylowym kwasu hydroksymetylofosfonowego. W procesie stosuje się żywice melaminowe o ciężarze drobinowym 390 otrzymane w wyniku dwukrotnej kondensacji melaminy z formaliną i powtórzonej dwukrotnie eteryfikacji metanolem, względnie żywice mocznikowe wysokoskondensowane albo ester octowy wysokoskondensowanej żywicy melaminowej.

Reakcję prowadzi się z żywicami w formie mieszaniny, to jest bezpośrednio po syntezie bez oczyszczania wstępnego.

W procesie stosuje się na 1 mol żywicy mocznikowej lub melaminowej, względnie na 1 mol estru octowego żywicy melaminowej 2–5 moli estru etylowego kwasu hydroksymetylofosfonowego. Jeżeli w reakcji stosuje się ester octowy to zawarty w surowym produkcie wolny kwas octowy jest czynnikiem katalitycznym w reakcji z estrem etylowym kwasu hydroksymetylofosfonowego.

Prowadząc syntezę z żywicami mocznikowymi lub melaminowymi stosuje się wymienione związki również w postaci produktu surowego o średnim ciężarze drobinowym 390 bez oddestylowywania resztek czynnika estyfikującego, przy czym reakcję prowadzi się wobec katalizatora stężonego kwasu siarkowego lub 85%-owego kwasu fosforowego użytego w ilości 0,05–0,15 części molowych katalizatora w stosunku do ilości żywicy. Reakcję żywicy lub estrów z estrem etylowym kwasu hydroksymetylofosfonowego prowadzi się w temperaturze 80–120°C pod ciśnieniem poniżej ciśnienia atmosferycznego. Surową mieszaninę poreakcyjną stosuje się bezpośrednio do sporządzania kąpiei apraterskich, które sporządza się stosując 26–35 części wagowych środka na 100 części wagowych kąpiei.

Środek do apretury ognioodpornej, wytworzony sposobem według wynalazku stanowi klarowną przezroczystą ciecz o dużej lepkości stabilną w czasie i jest łatwo rozpuszczalny w wodzie. Za-

wartość fosforu w końcowym produkcie wynosi 9–12%. Kąpiele apraterskie sporządzone na bazie tego środka są stabilne w czasie powyżej 8 godzin.

Tkaniny poddawne impregnacji kąpielami sporządzonymi na bazie środka otrzymanego według wynalazku wykazują dużą trwałość na wielokrotne pranie i ognioodporność.

Przykład I. Do reaktora wprowadza się 1 mol — 390 g żywicy melaminowej otrzymanej w wyniku dwukrotnej kondensacji z formaliną a następnie dwukrotnej eteryfikacji metanolem oraz mieszając 2 mole — 336 g estru etylowego kwasu hydroksymetylofosfonowego i 0,15 mola stężonego kwasu siarkowego w roli katalizatora. Całość ogrzewa się w czasie 30 minut do temperatury 80°C.

Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 30 mm Hg i oznacza ilościowo wydzielający się w wyniku reakcji przeeteryfikowania metanol przez oddestylowanie go od produktu. Po odebraniu 50 g metanolu otrzymuje się 600 g produktu zawierającego 9% fosforu. Czas wypływu w temperaturze 25°C z kubka Forda nr 4 F wynosi 7 minut. Tak sporządzony środek jest klarowną cieczą o wysokiej lepkości.

Kąpiel apraterska zawierająca 35 części wagowych środka i 65 części wagowych wody jest trwała po czasie 8 godzin. Tkaniny bawełniane impregnowane środkiem wykazują dobrą ognioodporność i są trwałe na wielokrotne pranie.

Przykład II. W reaktorze miesza się 1 mol (390 g) żywicy melaminowej określonej w przykładzie I i 5 moli (840 g) estru etylowego kwasu hydroksymetylofosfonowego oraz 0,10 moli stężonego kwasu siarkowego jako katalizatora. Całość ogrzewa się w ciągu 40 minut do temperatury 100°C. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 30 mm Hg. Reakcję przeeteryfikowania prowadzi się do momentu otrzymania w destylacie 70 g metanolu. W wyniku reakcji otrzymuje się 960 g produktu zawierającego 11,5% fosforu. Tak otrzymany produkt jest klarowną cieczą o wysokiej lepkości mierzonej czasem wypływu z kubka Forda F 4, który w temperaturze 25°C wynosi 4 minuty.

Kąpiel apraterska zawierająca 28 części wagowych środka w 100 częściach wagowych kąpiei jest trwała w czasie 8 godzin. Tkaniny bawełniane impregnowane tym środkiem wykazują dobrą ognioodporność i są trwałe na wielokrotne pranie.

Przykład III. Mieszaninę 1 mola (390 g) żywicy melaminowej określonej w przykładzie I z 3 moli (504 g) estru etylowego kwasu hydroksymetylofosfonowego i 0,05 moli 85% kwasu fosforowego jako katalizatora miesza się w reaktorze i doprowadza do temperatury 120°C w czasie 45 minut.

Dalej reakcję prowadzi się jak w przykładzie II otrzymując 780 g produktu zawierającego 9,5% fosforu o lepkości mierzonej czasem wypływu z kubka Forda nr 4, który w temperaturze 25°C wynosi 5 minut. Produkt rozpuszczalny jest w wodzie. Dalej postępuje się zgodnie z przykładem II, Kąpiel apraterska zawierająca 30 części

wagowych środka w 100 częściach wagowych kąpieli jest trwała w czasie 8 godzin.

W reaktorze miesza się 1 mol (500 g) estru octowego żywicy melaminowej określonej w przykładzie I oraz 5 moli (840 g) estru etylowego kwasu hydroksymetylofosfonowego. Proces ten prowadzi się bezkatalitycznie. Całość ogrzewa się w czasie 45 minut do temperatury 120°C. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 30 mm Hg i oznacza ilościowo wydzielający się w wyniku reakcji alkoholizy estru octowego kwas octowy. Po odebraniu 120 g kwasu octowego otrzymuje się 980 g produktu zawierającego 10% fosforu. Tak sporządzony środek jest klarowną cieczą, której czas wypływu z kubka Forda nr 4 w temperaturze 25°C wynosi 4 minuty. Produkt jest rozpuszczalny w wodzie. Dalej postępuje się jak w przykładzie III.

Przykład V. W reaktorze miesza się 1 mol (236 g) żywicy mocznikowej otrzymanej w wyniku dwukrotnej kondensacji mocznika z formaldehydem a następnie dwukrotnej eteryfikacji metanolem i 4 mole (672 g) estru etylowego kwasu hydroksymetylofosfonowego i 0,12 mola stężonego kwasu siarkowego jako katalizatora. Całość ogrzewa się w ciągu 30 minut do temperatury 80°C. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 30 mm Hg i oznacza wydzielający się w wyniku reakcji przeeteryfikowania metanol. Po odebraniu 70 g metanolu otrzymuje się 800 g produktu zawierającego 12% fosforu. Tak sporządzony środek jest kla-

rowną cieczą, której czas wypływu z kubka Forda nr 4 w temperaturze 25°C wynosi 5 minut. Produkt rozpuszcza się w wodzie. Dalej postępuje się jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania środka do apretury ognioodpornej tkanin, zwłaszcza bawełnianych przez reakcję związków fosfonowych z wysokoskondensowanymi żywicami melaminowymi i/lub żywicami mocznikowymi prowadzi wobec katalizatorów kwaśnych **znamienny tym**, że żywicę melaminową lub mocznikową otrzymaną w wyniku dwukrotnej kondensacji melaminy albo mocznika z formaliną i powtórzonej dwukrotnie eteryfikację metanolem, lub ester octowy takiej żywicy poddaje się reakcji z estrem etylowym kwasu hydroksymetylofosfonowego, stosując na 1 mol żywicy o średnim ciężarze drobinowym 390 lub estru octowego żywicy, 2—5 moli estru etylowego kwasu hydroksymetylofosfonowego, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 80—120°C, pod ciśnieniem poniżej atmosferycznego, wobec 0,05—0,15 części molowych stężonego kwasu siarkowego względnie 85% kwasu fosforowego, po czym mieszaninę poreakcyjną stosuje się bezpośrednio do sporządzania kąpieli apreterskich w ilości 26—35 części wagowych środka na 100 części wagowych kąpieli.