

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

71 027

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C08g 30/00

Zgłoszono: 02.05.70 (P. 140 364)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C08G 59/02

Zgłoszenie ogłoszono: 20.04.73

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania trwałych preparatów z produktów reakcji związków epoksydowych z aminami

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trwałych preparatów z produktów reakcji związków epoksydowych z aminami, stanowiących środki do wykończania materiałów włókienniczych.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 033 706 znane są środki do wykończania materiałów włókienniczych zawierających wełnę, zawierające mieszaninę poliepoksydów, poliamidów i emulgatora. Wadą tych środków jest to, że wełnę potraktowaną tymi środkami trzeba następnie poddawać działaniu podwyższonej temperatury, w celu utwardzenia apretury. Poza tym środki te nie są rozpuszczalne w wodzie, toteż trzeba je stosować w postaci emulsji z dodatkiem emulgatora.

Wad tych nie ma środek wytworzony sposobem według wynalazku, zawierający produkty otrzymane przez reakcję eteru poliglicydylowego z dwuaminą i dalszą reakcję otrzymanego związku z epoksydem. Środki te są rozpuszczalne w wodzie, toteż można je stosować w postaci roztworów bez dodatku emulgatorów i zostają utrwalone na włóknie wprost przez wysuszenie, bez konieczności dodatkowego utwardzania. Dodatkową zaletą tych środków jest to, że one są bezbarwne.

Sposób według wynalazku polega na tym, że eter poliglicydylowy polifenolu, mający w temperaturze pokojowej konsystencję ciekłą, poddaje się reakcji z pierwszorzędową dwuaminą alifatyczną w stosunku 1 gramorównoważnik grupy epoksydowej na 3–5,5 gramorównoważników grupy aminowej, w temperaturze 100–120°C, bez użycia rozpuszczalnika. Otrzymany związek addycyjny poddaje się reakcji ze związkiem epoksydowym w środowisku organicznego rozpuszczalnika, w temperaturze około 100°C, w stosunku 1 gramorównoważnik grupy epoksydowej na 2–5, najkorzystniej na 3–5 gramorównoważników grupy aminowej i mieszaninę reakcyjną zakwasza się najpóźniej po zakończeniu reakcji, tak aby próbka mieszaniny po rozcieńczeniu wodą wykazywała wartość pH w granicach 2–8, najkorzystniej 2–7.

Jako eter poliglicydylowy ciekły w temperaturze pokojowej, to znaczy w temperaturze nie wyższej niż 25°C, stosuje się etery poliglicydyłowe fenoli wielowartościowych lub polifenoli, takich jak rezorcyna, produkty kondensacji fenolowo-fornaldehydowej, takie jak rezole albo żywice nowolakowe, bis-(p-hydroksyfenylo)-metan, a zwłaszcza 2,2-bis-(4'-hydroksy-fenylo)-propan.

Do reakcji według wynalazku szczególnie nadają się ciekłe w temperaturze pokojowej etery poliglicydyłowe 2,2-bis-(4'-hydroksyfenylo)-propanu, które na 1 kg zawierają 3,8–5,8 gramorównoważników grupy epoksydo-

wej, najkorzystniej co najmniej 5 gramorównoważników grupy epoksydowej, o wzorze ogólnym 1, w którym Z oznacza liczbę przeciętną o wartości 0–0,65. Alifatyczne pierwszorzędowe dwuaminy zawierają korzystnie 2–14 atomów węgla. Szczególnie korzystne właściwości wykazują cykloalifatyczne albo cykloalifatyczno-alifatyczne pierwszorzędowe dwuaminy, w których co najmniej jedna pierwszorzędowa grupa aminowa jest związana z atomem węgla wbudowanym w pierścień cykloalifatyczny. Do reakcji według wynalazku z eterami poliglicydyłowymi szczególnie nadają się pierwszorzędowe dwuaminy, które oprócz 2 atomów azotu w grupach aminowych, zawierają tylko atomy węgla i wodoru, a także nasycony pierścień izocykliczny, grupę aminową związaną z atomem węgla wbudowanym w pierścień i grupę H_2N-CH_2 związaną z innym atomem węgla wbudowanym w pierścień. Takimi aminami są przykładowo 1-amino-3-aminometylo-3,5,5-trójmetylocykloheksan, 1-amino-2-aminometylocyklopentan i 4,4'-dwuaminodwucykloheksylometan. W tym celu stosuje się także acykliczne, alifatyczne dwuaminy, takie jak etylenodwuamina, propylenodwuamina albo trójetylenoczteroamina.

W sposobie według wynalazku, w pierwszym etapie reakcji stosuje się takie ilości substancji wyjściowych, aby na 1 gramorównoważnik grupy epoksydowej przypadało 3–5 gramorównoważników grupy aminowej, to znaczy na q gramorównoważników grupy epoksydowej zawartych w 1 kilogramie eteru poliglicydyłowego działa się od 1,5q mola do 2,75 q moli dwuaminy. Reakcja według wynalazku przebiega w temperaturze 100–120°C, najkorzystniej w temperaturze 110–120°C. Reakcja ta jest egzotermiczna i dlatego wystarczy zwykle podgrzanie jednej substancji wyjściowej, na przykład dwuaminy, do temperatury około 100°C, wlanie jej do ciepłego eteru poliglicydyłowego i nieznaczne regulowanie temperatury podczas trwania reakcji. Po upływie około 1 godziny reakcja dobiega końca, najkorzystniej w środowisku beztlenowym i wówczas korzystnie dodaje się do mieszaniny reakcyjnej rozpuszczalnik organiczny potrzebny w drugim etapie reakcji.

W drugim etapie reakcji stosuje się dowolne związki epoksydowe, w tym także etery poliglicydyłowe polifenoli, najkorzystniej w ilości 1 gramorównoważnika grupy epoksydowej związku na 3,8–4,2 gramorównoważników grupy aminowej w produkcie otrzymanym w pierwszym etapie.

Jako rozpuszczalnik organiczny, w którego środowisku przebiega drugi etap reakcji, według wynalazku stosuje się rozpuszczalniki organiczne rozpuszczalne w wodzie lub mieszające się z wodą w dowolnym stopniu, takie jak dioksan, izopropanol, etanol, metanol, eter n-butyłowy glikolu etylenowego i eter jednobutyłowy glikolu dwuetylenowego.

Reakcję według wynalazku można także prowadzić w środowisku rozpuszczalnika organicznego nie rozpuszczającego się w wodzie, na przykład w węglowodorach, takich jak benzyna, benzen, toluen, ksylen: w chlorowcopochodnych węglowodorów, takich jak chlorek metylenu, bromek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, chlorek etylenu, bromek etylenu, s-czterochloroetan i szczególnie trójkchloroetylen.

Reakcję według wynalazku prowadzi się w ten sposób, że powstają produkty poliaddycyjne rozpuszczalne lub dyspergujące w wodzie, które zakwasza się, najpóźniej po zakończeniu reakcji tak, aby rozcieńczona wodą próbka mieszaniny reakcyjnej wykazywała wartość pH w granicach 2–8, zwłaszcza 2–7, a najkorzystniej 5–7. Mieszaninę reakcyjną zakwasza się kwasem nieorganicznym lub organicznym, najkorzystniej łatwotnym kwasem organicznym, takim jak kwas mrówkowy lub octowy, przy czym jej temperatura nie powinna przekroczyć 80°C. Najkorzystniejszy zakres temperatur w czasie operacji zakwaszania wynosi 45–70°C. Otrzymany w wyniku reakcji zakwaszony roztwór lub zakwaszoną zawiesinę rozcieńcza się rozpuszczalnikiem organicznym albo korzystniej wodą do stężenia 10–30% produktu końcowego.

W ten sposób otrzymuje się bardzo trwałe roztwory lub zawiesiny produktu.

Preparaty otrzymywane sposobem według wynalazku nadają się do różnych celów, zwłaszcza w przemyśle tekstylnym. Szczególnie zastosowanie znajdują one przy spłśnianiu wełny podczas jej przerobu na filc. W tym celu wełnę wprowadza się do kąpieli wodnej zawierającej preparat otrzymany sposobem według wynalazku i ewentualnie inne dodatki, takie jak środki zwilżające, dyspergujące i/lub kwas. Impregnowaną wełnę suszy się i poddaje obróbce w podwyższonej temperaturze. Szczególnie korzystne jest barwienie i spłśnianie wełny przy wyrobie filcu polegające na prowadzonym w dowolnej kolejności barwieniu wełny i jej impregnowaniu preparatami otrzymanymi sposobem według wynalazku w temperaturze 35–100°C i przy wartości pH 3–9. Procesy barwienia i impregnowania można w prosty sposób połączyć i prowadzić je w tym samym aparacie bez konieczności wyjmowania z niego wełny. Barwi się za pomocą znanych barwników do wełny, takich jak kwaśne barwniki do wełny, barwniki 1:1 albo 1:2 - metalokompleksowe i barwniki reaktywne. Można przy tym stosować znane i używane przy barwieniu wełny dodatki, takie jak kwas siarkowy lub octowy, siarczan sodowy, siarczan amonowy i środek wyrównujący. Jako środek wyrównujący korzystnie stosuje się związki poliglikolowe wyższych amin alifatycznych, ewentualnie ich pochodne czwartorzędowe i/lub ich pochodne otrzymane w wyniku zestryfikowania grup wodorotlenowych kwasami wielozasadowymi. Kąpiel stosowana do impregnacji zawiera obok preparatów otrzymanych sposobem według wynalazku odpowiednią ilość kwasu, konieczną do jej zakwaszenia. Można jednak korzystnie prowadzić proces impregnacji w środowisku słabo alkalicznym o wartości

pH 8–9. W tym celu dodaje się do kąpeli amoniak albo sole reagujące alkalicznie, takie jak fosforan trójsodowy. Można także stosować inne sole takie jak siarczan sodowy, siarczan amonowy, albo tiosiarczan sodowy.

Preparaty otrzymane sposobem według wynalazku stosuje się w ilości 0,5–5,0% wagowych w stosunku do wełny. Proces impregnowania prowadzi się w temperaturze 35–100°C w ciągu 20–80 minut. W tym czasie utrwała się produkt poliaddycyjny w znacznym stopniu, a praktycznie biorąc całkowicie. Kolejność prowadzenia obu procesów jest dowolna, jednak ogólnie korzystniej jest prowadzić najpierw proces barwienia, a później proces impregnowania.

Przez łączne naniesienie preparatów otrzymanych sposobem według wynalazku i wstępnego kondensatu aminoplastu na materiały tekstylne, zwłaszcza na bawełnę, uzyskuje się odporny na pranie efekt „Soil - Release”. Za pomocą preparatów otrzymanych sposobem według wynalazku można wytwarzać tkaniny nie wymagające prasowania jak również można utrwaląc barwniki, szczególnie barwniki reaktywne, na materiałach tekstylnych zwłaszcza wełnianych, dzięki czemu uzyskuje się polepszoną odporność na pot.

Materiały tekstylne potraktowane preparatami otrzymanymi sposobem według wynalazku polepszają swoje właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozerwanie, wydłużenie przy zerwaniu, odporność na tarcie, skłonność do przedwczesnego wysychania. Oprócz tego preparaty te stosuje się jako składniki lakierów do włosów, a zwłaszcza jako środek do klejenia papieru przy jego wytwarzaniu. Szczególnie korzystne jest ich stosowanie przy wyrobie papieru zawierającego węglan wapniowy jako wypełniacz.

Przykład I. 434 g/2,55 mola 1-amino-3-aminometylo-3,5,5-trójmetylocykloheksanu ogrzewa się w mieszalniku, w środowisku azotu, w temperaturze około 100°C. Następnie dodaje się mieszając w ciągu 30 minut 191 g/1 gramorównoważnik grupy epoksydowej) związku epoksydowego utworzonego z 2,2-bis(4'-hydroksyfenilo)-propanu i epichlorohydryny, utrzymując przy tym temperaturę mieszaniny reakcyjnej 110–120°C. Po upływie dalszych 30 minut, w tej samej temperaturze dodaje się 625 g eteru jednobutyłowego glikolu etylenowego. Otrzymaną mieszaninę chłodzi się mieszając i otrzymuje klarowny roztwór o średniej lepkości. Roztwór ten zawiera w 1 kilogramie 3,73 gramorównoważnika grupy aminowej.

107,2 g (0,4 gramorównoważnika grupy aminowej) otrzymanego roztworu ogrzewa się mieszając do temperatury 50°C, po czym wkrapla się roztwór 10,1 g (0,1 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego o składzie podanym wyżej w 19,1 g eteru jednobutyłowego glikolu etylenowego. Całość miesza się w ciągu 30 minut w temperaturze 50°C. Próbką mieszaniny reakcyjnej pobrana po 30 minutach mieszania klarownie rozpuszcza się w rozcieńczonym wodą lodowatym kwasie octowym. Następnie dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 24 g lodowatego kwasu octowego rozcieńczonego 170 g wody i zakwaszoną mieszaninę reakcyjną miesza w celu ochłodzenia. Otrzymany klarowny roztwór o pH 6,4 zawiera 20% substancji stałej.

Przykład II. W sposób opisany w przykładzie I na 206 g (1,8 mola) 1-amino-2-aminometylocyklopentanu działa się 191 g (1 gramorównoważnik grupy epoksydowej) związku epoksydowego o składzie podanym w przykładzie I. Następnie dodaje się 307 g eteru jednobutyłowego glikolu etylenowego. Otrzymany roztwór zawiera w 1 kilogramie 4,38 gramorównoważnika grupy aminowej.

91,2 g (0,4 gramorównoważnika grupy aminowej) otrzymanego roztworu ogrzewa się mieszając do temperatury 51°C, po czym wkrapla się w ciągu 30 minut roztwór 19,1 g (0,1 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego o składzie podanym w przykładzie I w 10,1 g eteru jednobutyłowego glikolu etylenowego. Po dalszych 30 minutach mieszania w temperaturze 50°C próbka mieszaniny reakcyjnej klarownie rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie octowym. Wówczas dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 24 g lodowatego kwasu octowego rozcieńczonego 163 g wody i miesza aż do ochłodzenia. Otrzymany klarowny roztwór o wartości pH 6,4 zawiera 20% substancji stałej.

Przykład III. 456 g (4 mole 1,2-dwuaminocykloheksanu umieszczonego w mieszalniku ogrzewa się w atmosferze azotu do temperatury 100°C. Następnie dodaje się mieszając w ciągu 36 minut 382 g (2 gramorównoważniki grupy epoksydowej) związku epoksydowego utworzonego z 2,2-bis(4'-hydroksyfenilo)-propanu i epichlorohydryny, utrzymując przy tym temperaturę mieszaniny reakcyjnej 100–140°C. Po dalszych 30 minutach do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 838 g glikolu n-butyłowego i ochładza ją mieszając. Otrzymany klarowny roztwór o średniej lepkości zawiera w 1 kilogramie 4,2 gramorównoważnika grupy aminowej.

95,5 g (0,4 gramorównoważnika grupy aminowej) otrzymanego roztworu ogrzewa się mieszając do temperatury 50°C. Następnie wkrapla się roztwór 19,1 g (0,1 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego o składzie podanym wyżej w 19,1 g glikolu n-butyłowego. Po kolejnych 20 minutach mieszania w temperaturze 58°C próbka mieszaniny reakcyjnej klarownie rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie octowym. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 16 g lodowatego kwasu octowego rozcieńczonego 188 g wody, po czym miesza się i chłodzi. Otrzymany klarowny roztwór o wartości pH 7,0 zawiera 20% substancji stałej.

Przykład IV. 191 g (0,8 gramorównoważnika grupy aminowej) związku aminowego opisanego w przykładzie III ogrzewa się mieszając do temperatury 50°C. Następnie w ciągu 30 minut wkrapla się roztwór

19,1 g (0,1 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego o składzie podanym w przykładzie III w 19,1 g glikolu n-butyłowego. Próbką mieszaniny reakcyjnej pobrana po 20 minutach mieszania rozpuszcza się klarownie w rozcieńczonym kwasie octowym. Następnie dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 34 g lodowatego kwasu octowego rozcieńczonego 332 g wody i miesza w celu ochłodzenia. Otrzymany klarowny roztwór o wartości pH, 7,0 zawiera 20% substancji stałej.

Przykład V. 150 g (0,713 mola) 4,4'-dwuaminodwucykloheksylometanu ogrzewa się w mieszalniku, w środowisku azotu do temperatury 100°C. Następnie wkrapla się mieszając w ciągu 30 minut 53,5 g (0,25 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego opisanego w przykładzie III, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej 100–120°C. Po dalszych 30 minutach do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 203,5 g glikolu n-butyłowego w temperaturze 110°C i miesza się w celu ochłodzenia. Otrzymany klarowny roztwór o średniej lepkości zawiera w 1 kilogramie 3,55 g gramorównoważnika grupy aminowej.

113, g (0,4 gramorównoważnika grupy aminowej) otrzymanego roztworu ogrzewa się mieszając do temperatury 50°C, a następnie wkrapla w ciągu 30 minut roztwór 19,1 g (0,1 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego wyżej opisanego w 19,1 g glikolu n-butyłowego. Po upływie dalszych 60 minut dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 24 g lodowatego kwasu octowego rozcieńczonego 203 g wody i miesza się w celu ochłodzenia. Otrzymany klarowny roztwór o wartości pH 6,4, zawiera 20% stałej substancji.

Przykład VI. 75 g (1,25 mola) etylenodwuaminy i 95,5 g (0,5 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego opisanego w przykładzie III utrzymuje się w ciągu 1 godziny w temperaturze 120–150°C. Otrzymana klarowna substancja o średniej lepkości zawiera w 1 kilogramie 14,2 gramorównoważnika grupy aminowej.

Roztwór 70,4 g (1 gramorównoważnik grupy aminowej) otrzymanego produktu w 70,4 g glikolu n-butyłowego ogrzewa się do temperatury 60°C i w ciągu 30 minut dodaje roztwór 38,2 g (0,2 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego, opisanego w przykładzie III, w 40 g glikolu n-butyłowego. Po upływie dalszych 30 minut do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 40 g lodowatego kwasu octowego i 280 g wody, po czym miesza się ją i chłodzi. Otrzymany rzadki, klarowny roztwór o wartości pH 7,6 zawiera 20% substancji stałej.

Przykład VII. 146 g (1 mol) trójetylenoczteroaminy miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 110–150°C z 191 g (1 gramorównoważnik grupy epoksydowej) związku epoksydowego opisanego w przykładzie III, po czym do mieszaniny dodaje się 337 g glikolu n-butyłowego i miesza się w celu ochłodzenia. Otrzymany klarowny roztwór zawiera w 1 kilogramie 10,3 gramorównoważnika grupy aminowej.

155,2 g (0,8 gramorównoważnika grupy epoksydowej) otrzymanego roztworu ogrzewa się do temperatury 60°C po czym w ciągu 30 minut dodaje się roztwór 19,1 g (0,1 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego opisanego w przykładzie III w 100 g glikolu n-butyłowego. Po upływie dalszych 30 minut do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 24 g lodowatego kwasu octowego rozcieńczonego 149 g wody i miesza w celu ochłodzenia. Otrzymany rzadki roztwór o wartości pH 8,0 zawiera 21,5% substancji stałej. Następnie dzieli się otrzymany roztwór na połowę i dodaje 38,5 g stężonego kwasu solnego. Wartość pH zakwaszonego roztworu zmniejsza się do 2,0 a zawartość substancji stałej wynosi 18%.

Przykład VIII. 130 g (0,76 mola) 1-amino-3-aminometylo-3,5,5-trójmetylocykloheksanu się mieszając w atmosferze azotu do temperatury 100°C a następnie wkrapla mieszając w ciągu 30 minut 57,3 g (0,3 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego opisanego w przykładzie III utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej 110–120°C. Po dalszych 30 minutach do mieszaniny dodaje się 187 g glikolu n-butyłowego w temperaturze 110–120°C. Otrzymany klarowny roztwór o średniej lepkości zawiera w 1 kilogramie 4,0 gramorównoważniki grupy aminowej.

125 g (0,5 gramorównoważnika grupy aminowej) otrzymanego roztworu ogrzewa się do temperatury 60°C, po czym w ciągu 30 minut wkrapla się roztwór 20,6 g (0,125 gramorównoważnika grupy epoksydowej) estru glicydylowego kwasu ftalowego w 50 g glikolu n-butyłowego. Po upływie dalszych 30 minut dodaje się 30 g lodowatego kwasu octowego rozcieńczonego 185 g wody, po czym miesza się aż do ochłodzenia. Otrzymany klarowny roztwór o wartości pH, 6,8 zawiera 20% substancji stałej.

Przykład IX. 217 g (1,275 mola) 1-amino-3-aminometylo-3,3,5-trójmetylocykloheksanu ogrzewa się mieszając w atmosferze azotu, do temperatury 80°C i następnie wkrapla mieszając w ciągu 1 godziny 80 g (0,5 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego o wzorze 2. Temperatura mieszaniny reakcyjnej podnosi się przy tym do 112°C, po czym podwyższa się ją do 120°C. Mieszaninę reakcyjną miesza się dalej w ciągu 1 godziny, po czym dodaje 297 g glikolu n-butyłowego i miesza w celu ochłodzenia. Otrzymany roztwór zawiera w 1 kilogramie 4,17 gramorównoważnika grupy aminowej.

120 g (0,5 gramorównoważnika grupy aminowej) otrzymanego roztworu ogrzewa się do temperatury 60°C, po czym wkrapla się w ciągu 30 minut roztwór 20,6 g (0,125 gramorównoważnika grupy epoksydowej) estru glicydylowego kwasu ftalowego w 50 g glikolu n-butyłowego. Po upływie dalszych 30 minut do mieszaniny

dodaje się 30 g lodowatego kwasu octowego rozcieńczonego 169 g wody i miesza w celu ochłodzenia. Otrzymany rzadki klarowny roztwór o wartości pH 6,7 zawiera 20% substancji stałej.

Przykład X. 133 g (0,78 mola) 1-amino-3-aminometylo-3,5,5-trójmetylocykloheksanu ogrzewa się mieszając w środowisku azotu do temperatury 100°C i następnie wkrapla w ciągu 30 minut 97 g (0,57 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego opisanego w przykładzie III, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej 110–120°C. Po upływie dalszych 30 minut dodaje się w tej samej temperaturze 230 g glikolu butylowego. Otrzymany roztwór o średniej lepkości zawiera w 1 kg 3,31 gramorównoważnika grupy aminowej.

75,6 g (0,25 gramorównoważnika grupy aminowej) otrzymanego roztworu ogrzewa się do temperatury 60°C i w ciągu 30 minut dodaje roztwór 19,1 g (0,1 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego opisanego w przykładzie III w 50 g glikolu n-butyłowego. Po upływie dalszych 30 minut do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 13,5 g lodowatego kwasu octowego rozcieńczonego 117 g wody i miesza w celu ochłodzenia. Otrzymany klarowny, rzadki roztwór o wartości pH 7,0 zawiera 20% substancji stałej.

Przykład XI. 125 g związku aminowego opisanego w przykładzie VIII ogrzewa się do temperatury 60°C i w ciągu 30 minut wkrapla roztwór 38,2 g (0,2 gramorównoważnika grupy epoksydowej) związku epoksydowego, opisanego w przykładzie III, w 100 g glikolu n-butyłowego. Po upływie dalszych 30 minut do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 27 g lodowatego kwasu octowego rozcieńczonego 221 g wody i miesza w celu ochłodzenia. Otrzymany rzadki, klarowny roztwór o wartości pH 7,0 zawiera 20% substancji stałej.

Przykład XII. 100 kg przędzy wełnianej barwi się w znany sposób w aparacie obiegowym barwnikiem reaktywnym lub azowym barwnikiem kompleksowym chromowym albo kobaltowym 1:2. Po zabiegach wykończeniowych wełnę płucze się i kolejno dodaje 1500 litrów wody o temperaturze 50°C i 12 kg roztworu związku addycyjnego w eterze glikolu butylowego, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I. Po dokładnym wymieszaniu zawartości aparatu dodaje się w ciągu 15 minut 4 kg fosforanu trójsodowego w 20 litrów wody i miesza w ciągu 20 minut, po czym dodaje się 2 kg 12,5% roztworu wodnego związku addycyjnego otrzymanego z 1 mola oktaodekanolu i 35 moli tlenu etylenu i miesza się jeszcze w ciągu 15 minut. Następnie wełnę starannie płucze się i suszy w temperaturze 60–80°C w ciągu 1 godziny. Otrzymuje się spiśnioną przędzę wełnianą. Takie same wyniki uzyskuje się stosując roztwór związku addycyjnego, którego sposób wytwarzania opisano w przykładzie II.

Przykład XIII. W aparacie do ciągłego barwienia przędzy 100 kg wełny barwi się w znany sposób za pomocą barwników reaktywnych. Po procesie wykończeniowym wełnę płucze się dokładnie. Następnie przygotowuje się świeżą kąpiel z 4000 litrów wody o temperaturze 40°C, dodaje 2 kg 25% amoniaku, a po 5 minutach 8 kg preparatu otrzymanego według przykładu VII. Wytworzoną trwałą emulsję równomiernie nasycą się wełnę w ciągu około 30 minut, po czym dodaje się do kąpeli 20 kg nadtlenu wodoru, a po upływie dalszych 15 minut 2 kg 12,5% wodnego roztworu związku addycyjnego otrzymanego w wyniku reakcji 1 mola oktaodekanolu z 35 mólami tlenu etylenu. Po następnych 15 minutach wełnę dwukrotnie płucze się na zimno. Po wysuszeniu otrzymana spiśniona wełna odpowiada wymaganiom norm 7 B i 7 C IWS. Takie same wyniki uzyskuje się stosując preparaty otrzymane w sposób opisany w przykładach III, IV, V, VI, VIII i IX.

Przykład XIV. 100 kg bielonej masy celulozowej siarczynowej miele się w znany sposób w holendrze, po czym umieszcza się ją w mieszalniku i dodaje 20 kg węglanu wapniowego jako wypełniacza. Po dobrym wymieszaniu składników, do otrzymanej mieszaniny dodaje się produktu otrzymanego w sposób opisany w przykładzie X w ilości 0,3–0,7% w stosunku do celulozy i substancji stałej i otrzymaną mieszaninę przerabia dalej znanymi sposobami, stosowanymi przy wytwarzaniu papieru. W celu zwiększenia zawartości wypełniacza do mieszaniny papierniczej dodaje się znany środek retencyjny. Otrzymuje się papier nadający się do pisania i drukowania. Dzięki dobremu klejeniu jest to papier nie przepuszczający atramentu. Siarczan glinowy wprowadzany w mniejszych lub większych ilościach z papierem odpadkowym nie przeszkadza w klejeniu. Węglan wapniowy może być zastąpiony handlowym kaolinem. Skuteczność klejenia jest taka sama jak przy stosowaniu węglanu wapniowego. Papiery które zawierają węglan wapniowy jako wypełniacz i które nie mogą być klejone zwykle stosowanymi środkami klejącymi, mogą być produkowane przy użyciu środka wytwarzanego sposobem według wynalazku i wówczas wykazują dobrą nieprzezroczystość i białość, a także dużą zdolność sorpcyjną farby drukarskiej.

Przykład XV. 100 kg niebielonej masy celulozowej siarczanowej miele się w znany sposób w holendrze i umieszcza się w mieszalniku. Następnie dodaje się produktu otrzymanego według przykładu XI w ilości 0,3–0,7% w stosunku do celulozy i substancji stałej. Po dobrym wymieszaniu otrzymaną mieszaninę kieruje się do maszyny papierniczej. Papiery o różnej gramaturze, otrzymane w opisany sposób, znajdują zastosowanie jako papier pakunkowy. Uzyskane efekty klejenia są w większości przypadków lepsze od efektów uzyskanych za pomocą znanych żywicznych substancji klejących.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trwałych preparatów z produktów reakcji związków epoksydowych z aminami, znamienny tym, że na ciekły w temperaturze pokojowej eter poliglicydyłowy polifenolu działa się alifatyczną pierwszorzędową dwuaminą, w stosunku 1 gramorównoważnik grupy epoksydowej na 3–5,5 gramorównoważników grupy aminowej, prowadząc reakcję bez użycia rozpuszczalnika, w temperaturze 100–120°C i otrzymany związek addycyjny poddaje się z kolei reakcji ze związkiem epoksydowym w stosunku 1 gramorównoważnik grupy epoksydowej na 2–5 gramorównoważników grupy aminowej, w środowisku rozpuszczalnika organicznego i w temperaturze około 100°C, a następnie zakwasza się mieszaninę reakcyjną, najpóźniej po zakończeniu reakcji tak, aby jej próbka rozcieńczona wodą wykazywała wartość pH 2–8.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako dwuaminę stosuje się cykloalifatyczną albo cykloalifatyczno-alifatyczną, pierwszorzędową dwuaminę, w której co najmniej jedna pierwszorzędowa grupa jest związana z atomem węgla wbudowanym w pierścień cykloalifatyczny i otrzymany produkt poddaje się reakcji ze związkiem epoksydowym w stosunku 1 gramorównoważnik grupy epoksydowej na 3–5 gramorównoważników grupy aminowej, a następnie zakwasza się mieszaninę reakcyjną, najpóźniej po zakończeniu reakcji, tak, aby próbka mieszaniny reakcyjnej rozcieńczona wodą wykazywała wartość pH 2–7.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że jako eter poliglicydyłowy stosuje się ciekły w temperaturze otoczenia eter poliglicydyłowy 2,2-bis (4'-hydroksyfenilo)-propanu.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że stosuje się eter poliglicydyłowy zawierający w 1 kilogramie co najmniej 5 gramorównoważników grupy epoksydowej.

5. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się pierwszorzędową dwuaminę, która oprócz 2 atomów azotu zawiera tylko atomy węgla i wodoru, a także nasycony 5 lub 6-członowy pierścień izocykliczny, grupę NH_2 związaną z atomem węgla wbudowanym w pierścień i grupę H_2NCH_2 związaną z innym atomem węgla wbudowanym w pierścień.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że jako pierwszorzędową aminę stosuje się 3,5,5-trójmetylo-1-amino-3-aminometylocykloheksan albo 1-amino-2-aminometylocyklopentan.

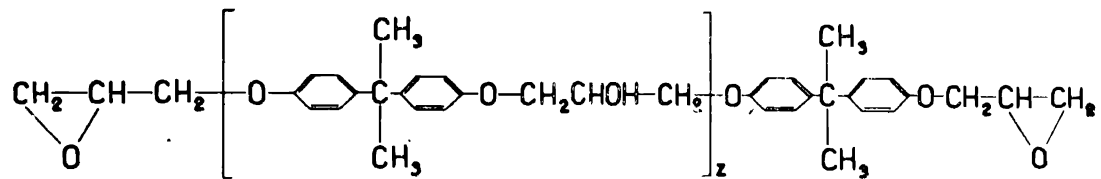
7. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że jako związek epoksydowy stosuje się eter poliglicydyłowy.

8. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik w drugim etapie reakcji stosuje się rozpuszczalnik nieorganicznie mieszający się z wodą.

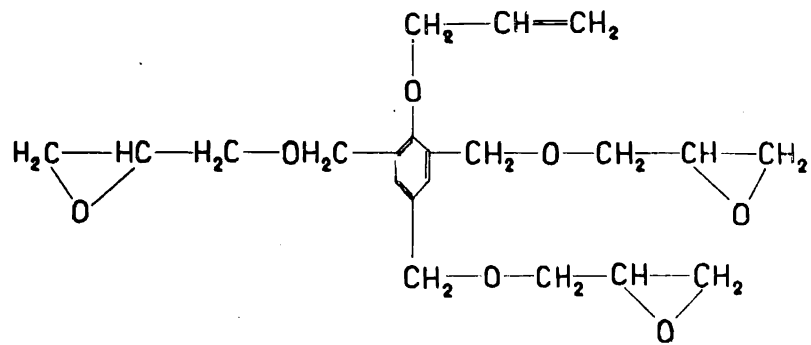
9. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że substancje wyjściowe dla drugiego etapu reakcji stosuje się w ilości 1 gramorównoważnik grupy epoksydowej na 3,8–4,2 gramorównoważników grupy aminowej.

10. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że drugi etap reakcji prowadzi się w temperaturze 40–60°C.

11. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że mieszaninę reakcyjną zakwasza się do wartości pH 2–7 niższym alifatycznym kwasem karboksylowym, korzystnie kwasem mrówkowym lub octowym.



Nzör 1



Nzör 2