

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220820
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 9/22

(22) Přihlášeno 25 04 81
(21) (PV 3092-81)

(40) Zveřejněno 26 02 82

(45) Vydáno 15 12 85

[75]

Autor vynálezu

AMBROŽ VLADIMÍR, LIBEREC, ZELENKA PAVEL ing., LIBEREC, KRŠŇÁK
FRANTIŠEK, BECHTOLD LUDVÍK, ÚSTÍ nad Labem

[54] Způsob výroby N-hydroxymethyl-3-dimethoxyfosforylpropionamidu

1

2

Vynález řeší přípravu N-hydroxymethyl-3-dimethoxyfosforylpropionamidu, který je základem přípravku pro nehořlavou úpravu textilu. Postupem podle vynálezu, lze dosáhnout vysoké kvality přípravku vyjádřenou množstvím vázaného formaldehydu a stálostí nehořlavé úpravy i při mnohonásobně opakovaném praní a čištění tkaniny.

Výsledku se dosahuje vedením reakce dimethylfosfitu s akrylamidem a následné methylolace za specifických podmínek.

Vynález se týká způsobu výroby N-hydroxymethyl-3-dimethoxyfosforylpropionamidu. Přípravek na této bázi reaguje za přítomnosti polymethoxymethylderivátů melaminu a katalyzátoru kyseliny fosforečné, čímž se získá nehořlavá úprava, stálá v mnohonásobně opakovaném praní a chemickém čištění.

Účinná složka přípravku, N-hydroxymethyl-3-dimethoxyfosforylpropionamid, se připravuje reakcí dimethylfosfitu a akrylamidu za katalýzy methanolátu sodného. Vzniklý 3-dimethoxyfosforylpropionamid není z reakční směsi izolován, po vakuovém oddestilování methanolu je podroben methyloací formaldehydem. První fáze výroby — příprava 3-dimethoxyfosforylpropionamidu — je známá již z teoretických prací. Použití organofosforečných derivátů v technice nehořlavých úprav vyvolalo zájem o jejich průmyslovou přípravu.

Poloprovodní pokusy ukázaly, že způsob výroby 3-dimethoxyfosforylpropionamidu a jeho následné methylolace podle doposud známých postupů nevyhovuje zvýšeným aplikačním požadavkům z hlediska konverze účinné látky. 3-dimethoxyfosforylpropionamid je připravován reakcí molárních množství dimethylfosfitu a akrylamidu za katalýzy methanolátu sodného, který je kontinuálně přidáván do reakční směsi.

V bezvodém prostředí reaguje přednostně dimethylfosfit s methanolátem sodným za vzniku dimethoxyfosforylnatria, které umožňuje při vhodných reakčních podmínkách reakci dimethylfosfitu s akrylamidem za vzniku 3-dimethoxyfosforylpropionamidu. Byl připraven kvalitní 3-dimethoxyfosforylpropionamid reakcí dimethylfosfitu s akrylamidem bez použití rozpouštědel a methanolátu sodného za přídavku hmotnostně 3 až 10 % dimethoxyfosforylnatria na množství nasazeného dimethylfosfitu. Touto reakcí spolu s dalšími reakcemi při přípravě dimethoxyfosforylpropionamidu reakcí dimethylfosfitu s akrylamidem ve stechiometrickém poměru obou látek nedochází ke kvantitativnímu vyreagování nasazeného akrylamidu, kdy při následné methyloaci 3-dimethoxyfosforylpropionamidu ve vodném alkalickém prostředí nezreagovaný akrylamid zhydrolyzuje.

Rovněž druhá fáze přípravy, methylolace 3-dimethoxyfosforylpropionamidu podle známých výrobních postupů není zcela uspokojivě vyřešena a probíhá s nízkým výtěžkem. Methylolace je prováděna ekvimolárním množstvím formaldehydu a pH reakční směsi je nastaveno přídavkem alkálie na hodnotu 7,5 až 8,0. Bylo zjištěno, že reakční rychlost alkalické hydrolyzy akrylamidu je značně vyšší než rychlost jeho methylolace, takže alkálie, přidaná za účelem úpravy pH při methyloaci je přednostně spotřebována na reakci s nezreagovaným akrylamidem, pH reakční směsi rychle klesne pod optimální hodnotu a methylolace 3-dimethoxy-

fosforylpropionamidu proběhne jen částečně. Další následnou reakcí, která má vliv na konverzi N-hydroxymethyl-3-dimethylfosforylpropionamidu je jeho esterifikace methanolem, který je vždy ve formaldehydu, za účelem jeho stabilizace, přítomen a která probíhá právě v kyselé oblasti. Výsledkem těchto reakcí je potom směs s nízkým obsahem aktivní látky.

Takto připravený produkt vykazuje nízký obsah vázaného formaldehydu, hodnota pH produktu se pohybuje v rozmezí 2 až 3, je snížena jeho doba skladovatelnosti a nehořlavá úprava tkaniny, připravená za standardních podmínek z takto připraveného produktu není stálá v opakovaném praní a chemickém čištění.

Uvedené nevýhody lze odstranit nebo podstatně snížit způsobem přípravy N-hydroxymethyl-3-dimethoxyfosforylpropionamidu reakcí dimethylfosfitu s akrylamidem za přítomnosti methanolátu sodného s následnou methyloací vzniklého 3-dimethoxyfosforylpropionamidu formaldehydem, podle tohoto vynálezu, který spočívá v tom, že se reakce dimethylfosfitu s akrylamidem provádí při molárním poměru dimethylfosfitu ku akrylamidu 1,01 až 1,1 ku 1, při teplotách v rozmezí 45 až 65 °C, s výhodou 50 až 54 °C, s následným přidáním, v závěru reakce, dalších hmotnostně 5 až 20 % methanolátu sodného, vztaženo na jeho použité množství při reakci, načež se přidá 0,05 až 0,2 molární přebytek formaldehydu, pH methylolace se postupným přidáváním roztoku alkalického hydroxidu udržuje na hodnotách 7 až 9 a teplota v rozmezí 50 až 90 °C, s výhodou 60 až 70 °C.

Produkt připravený tímto způsobem podle vynálezu vykazuje vysoký obsah aktivní látky, stanovený analýzou nukleární magnetickou rezonancí. Obsahuje hmotnostně 9 až 10 % vázaného formaldehydu (teoretický obsah je 10,6 %), hodnota pH produktu se pohybuje v rozmezí 4,5 až 7,0, podstatně se prodlouží doba skladovatelnosti a nehořlavá úprava tkaniny připravená za standardních podmínek vykazuje stálost v mnohonásobně opakovaném praní a čištění.

Procenta jsou míněna hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

Příklad 1

Ve 116 kg dimethylfosfitu se za míchání při 50 °C rozpustí 71 kg akrylamidu. Za intenzivního míchání se připustí během 5 minut 4 kg methanolického roztoku 30% methanolátu sodného, čímž vznikne katalytické množství dimethoxyfosforylnatria. Teplota reakční směsi se zvýší na 52 až 54 °C, na které se udržuje plynulým kontinuálním přidáváním methanolátu sodného za současně intenzivního chlazení. Po přidání dalších 10,5 kg methanolátu sodného během 3 hodin, kdy další přídavek methanolátu již

nevyvolává vzestup teploty reakční směsi se přidá ještě během 15 minut 1,5 kg methanolátu sodného a reakční směs se ponechá při teplotě 52 až 54 °C půl hodiny vymíchat. Z takto získaného produktu jsou za vakua oddestilovány těkavé podíly, převážně methanol, čímž se získá 192 kg produktu o teplotě tuhnutí 67 °C a pH = 8.

Ke 192 kg produktu, získaného po oddestilování těkavých podílů, se při teplotě 70 °C přidá za míchání 86 kg 39,5% vodného roztoku formaldehydu, přičemž pH reakční směsi po přidání formaldehydu je 7,0 až 8,0 a na této hodnotě se udržuje postupným přidáváním 1,5 kg 40% vodného roztoku hydroxidu sodného během celé doby methylolace, která probíhá při teplotě 60 °C po dobu 90 minut. Získá se 279,5 kg produktu s vysokým obsahem aktivní látky, stanovené analýzou nukleární magnetickou rezonancí, obsahujícího 9 až 10 % vázaného formaldehydu (teoretický obsah 10,6 % hmot.), pH produktu = 6,7 mající prodlouženou dobu skladovatelnosti a nehořlavá úprava tkaniny, připravená za standardních podmínek, vykazuje stálost v mnohonásobně opakovaném praní a čištění.

Příklad 2

Ve 151,6 kg dimethylfosfitu se za míchání rozpustí při 45 °C 96 kg akrylamidu. Za intenzivního míchání se připustí během 7 minut 5,5 kg methanolického roztoku 30% methanolátu sodného, čímž vznikne katalytické množství dimethoxyfosforylnatria. Teplota reakční směsi se zvýší na 46 až 48 °C a na této hodnotě se udržuje plynulým kontinuálním přidáváním methanolu sodného za současného intenzivního chlazení. Přidání dalších 14 kg methanolátu sodného během 4 hodin, kdy další přírůstek methanolátu již nevyvolá vzestup teploty reakční směsi, se přidá ještě během 13 minut 1,4 kg methanolátu sodného. Reakční směs se ponechá při teplotě 46 až 48 °C půl hodiny vymíchat. Z takto získaného produktu jsou za vakua oddestilovány těkavé podíly, převážně methanol, čímž se získá 254,6 kg produktu o teplotě tuhnutí 66 °C a pH = 8.

Ke 254,6 kg produktu, získaného po oddestilování těkavých podílů, se při teplotě 70 °C přidá 117,5 kg 39,5% vodného roztoku formaldehydu, přičemž pH reakční směsi po

přidání je 7,0 až 8,5 a na této hodnotě se udržuje postupným přidáváním 1,8 kg 40% vodného roztoku hydroxidu sodného během celé doby methylolace, která probíhá při teplotě 55 °C po dobu 90 minut. Získá se 374 kg produktu s vysokým obsahem aktivní látky, stanovené analýzou nukleární magnetickou rezonancí, obsahujícího 9 až 10 % vázaného formaldehydu, pH produktu = 6,6 mající prodlouženou dobu skladovatelnosti a nehořlavá úprava tkaniny připravená za standardních podmínek vykazuje stálost v mnohonásobně opakovaném praní a čištění.

Příklad 3

Ve 237,4 kg dimethylfosfitu se za míchání při 55 °C rozpustí 142 kg akrylamidu. Za intenzivního míchání se připustí během 15 minut 8,5 kg methanolického roztoku 30% methanolátu sodného, čímž vznikne katalytické množství dimethoxyfosforylnatria. Teplota reakční směsi se zvýší na 60 až 62 °C a na této teplotě se udržuje kontinuálním přidáváním methanolátu sodného za současného intenzivního chlazení. Po přidání dalších 22,5 kg methanolátu sodného během 7 hodin, kdy další přírůstek methanolátu již nevyvolává vzestup teploty, se přidá během 25 minut ještě 4,6 kg methanolátu sodného a reakční směs se ponechá při teplotě 60 až 62 °C půl hodiny vymíchat. Po oddestilování těkavých podílů za vakua se získá 391 kg produktu o teplotě tání 67 °C a pH = 8.

Ke 391 kg takto získaného produktu se při teplotě 70 °C přidá za míchání 188,7 kg 39,5% vodného roztoku formaldehydu, přičemž pH reakční směsi po přidání formaldehydu je 7,5 až 8,5 a na této hodnotě se udržuje postupným přidáváním 2,8 kg 40% vodného roztoku hydroxidu sodného během celé doby methylolace, která probíhá při teplotě 75 °C po dobu 90 minut. Získá se 582,5 kg produktu s vysokým obsahem aktivní látky, stanovené analýzou nukleární magnetickou rezonancí, obsahující 9 až 10 procent vázaného formaldehydu, pH produktu je 6,8, mající prodlouženou dobu skladovatelnosti a nehořlavá úprava připravená za standardních podmínek vykazuje stálost v mnohonásobně opakovaném praní a čištění.

Tabulka
1-analytické hodnoty přípravků
připravených podle příkladů 1 až 3

vzorek	pH	vázaný formalde- hyd	NMR
A	2,82	7,26 %	71 %
B	6,71	9,71 %	92 %
C	6,60	9,46 %	89 %
D	6,83	9,37 %	90 %

- A — přípravek připravený podle stávajících postupů
 B — přípravek připravený podle příkladu 1
 C — přípravek připravený podle příkladu 2
 D — přípravek připravený podle příkladu 3

NMR — obsah N — hydroxymethyl-3-dimethoxyfosforylpropionamidu v přepočtu na 100% sušinu, stanovený metodou nukleární magnetické rezonance

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy N-hydroxymethyl-3-dimethoxyfosforylpropionamidu reakcí dimethylfosfitu s akrylamidem za přítomnosti methanolátu sodného s následnou methyloací vzniklého 3-dimethoxyfosforylpropionamidu formaldehydem, vyznačený tím, že se reakce dimethylfosfitu s akrylamidem provádí při molárním poměru dimethylfosfitu k akrylamidu 1,01 až 1,1 ku 1, při teplotách v rozmezí 45 až 65 °C, s výhodou 50 až 54 °C,

s následným přidáním, v závěru reakce, dalších hmotnostně 5 až 20 % methanolátu sodného, vztaženo na jeho použité množství při reakci, načež se přidá 0,05 až 0,2 molární přebytek formaldehydu, pH methylolace se postupným přidáváním roztoku alkalického hydroxidu udržuje na hodnotách 7 až 9 a teplota se udržuje v rozmezí 50 až 90 °C, s výhodou 60 až 70 °C.