

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 104 506

Patent dodatkowy
do patentu _____

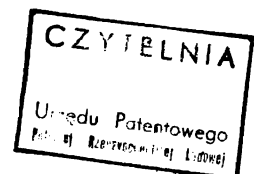
Zgłoszono: 24.01.77 (P.195557)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.78

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979

Int. Cl.² D06M 15/54



Twórcy wynalazku: Kazimierz Poreda, Dominik Nowak, Zbigniew Świderski,
Edward Franczak, Wojciech Jerzykiewicz, Irmgarda Jozsko, Witold Haas
Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania środka zmiękczającego wyroby włókiennicze

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka na bazie kondensatów melaminowych, przeznaczonego do zmiękczania wyrobów włókienniczych.

Znane są sposoby wytwarzania środków zmiękczających wyroby włókiennicze, których bazą są kondensaty i żywice melaminowe. Jedne z nich otrzymuje się w wyniku przeestryfikowania żywicy melaminowej za pomocą alkoholi tłuszczowych w środowisku kwaśnym oraz zemulgowanie tak otrzymanego produktu w wodzie za pomocą aktywnych emulgatorów.

Inny sposób wytwarzania środka zmiękczającego znany jest z polskiego opisu patentowego nr 67009 i polega na acylowaniu metylowanych żywic melaminowych wysoko-skondensowanych i wysokozeteryfikowanych lub eterów metylowych sześciometylolomelaminy, po czym estry o liczbie estrowej 200–500 rozkłada się za pomocą alkoholi tłuszczowych o łańcuchach węglowodorowych C_{12} – C_{22} w temperaturze 110–140°C w czasie 0,5–2 godzin, a uzyskany produkt poddaje się reakcji z poliglikolami etylenowymi w temperaturze 110–140°C w czasie 1–6 godzin. Opisane produkty charakteryzują się dobrymi własnościami zmiękczającymi w stosunku do tkanin bawełnianych, nie wykazują one jednak dobrych własności zmiękczających tkanin syntetycznych.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 90176 sposób wytwarzania środka do apretury zmiękczającej szczególnie wyroby z włókien wiskozowo-poliestrowych. Środek ten wytwarza się z eteryfikowanego kondensatu melaminowo-formaldehydowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 390 alkoholu oktylowego, laurylowego lub technicznego alkoholu rzepakowego i eteru metylowego lub etylowego poliglikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 200–370. Reakcja między substratami przebiega w określonych proporcjach w temperaturze 80–105°C w czasie 1–3 godzin. Otrzymany środek rozcieńcza się wodą do stężenia 50% wagowych suchej substancji i zobojętnia. Środek taki stosowany w ilości 5 g na litr kąpieli apreterskiej nadaje tkaninom wiskozowo-poliestrowym dobry efekt zmiękczający.

Własności zmiękczające oceniane są organoleptycznie przez porównanie chwytu tkaniny apretowanej z tkaniną nieapretowaną, a wynik podawany jest często w 4 stopniowej skali, której stopnie są następujące: bardzo dobry, dobry, wyczuwalny, niewyczuwalny. Trwałość apretury ocenia się przez przeprowadzenie kolejnych prań i wykonanie po nich organoleptycznej oceny efektu zmiękczającego.

Istota wynalazku polega na wytwarzaniu środka zmiękczającego wyroby włókiennicze powstające w wyniku reakcji 100 g eteryfikowanego metanolem kondensatu melaminowo-formaldehadowego o ciężarze cząsteczkowym 320–390; 250–350 g eteru etylowego poliglikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 260–320, 80–120 g poliestru tereftalowego modyfikowanego gliceryną, glikolem i poliglikolem o ciężarze cząsteczkowym 200–3500, 40–60 g aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12 do 20 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu do ciężaru cząsteczkowego 610–770, 40–60 g kwaternizowanej aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12 do 20 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu o ciężarze cząsteczkowym 670–900. Reakcję prowadzi się w temperaturze 100–130°C pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 0,4–0,8 atm przez 1–4 godzin. W czasie trwania procesu odbiera się alkohol metylowy. Kontrolę procesu prowadzi się przez oznaczenie ilości wydzielonego metanolu. Po odebraniu metanolu produkt schładza się do temperatury 50–60°C.

Stosowany w sposobie według wynalazku eteryfikowany metanolem kondensat melaminowo-formaldehadowy jest składnikiem żywicznym posiadającym własności utrwalania środka na włóknie, a ponadto jest związkiem z którym reagują pozostałe składniki. Eter etylowy poliglikolu etylenowego reaguje z kondensatem melaminowym nadając produktowi finalnemu własności zmiękczające. Własności zmiękczające szczególnie włóknom syntetycznym nadają oksyetylowane aminy i kwaternizowane oksyetylowane aminy. Ponadto kwaternizowane oksyetylaty amin nadają środkowi wytwarzanemu sposobem według wynalazku dodatkowe własności polegające na obniżaniu zdolności gromadzenia się ładunków elektryczności statycznej szczególnie na wyrobach z włókien syntetycznych. Oksyetylowane tlenkiem etylenu aminy o łańcuchu węglowym 12–20 stosowane w sposobie według wynalazku kwaternizowane mogą być chlorkiem metylu, siarczanem metylu lub chlorkiem benzylu.

Poliester tereftalowy modyfikowany gliceryną, glikolem i poliglikolem, w którym na jeden mol estru dwumetylowego kwasu tereftalowego przypada 0,3–0,5 mola gliceryny, 2–3 moli glikolu etylenowego oraz 0,15–0,4 mola poliglikolu o średnim ciężarze cząsteczkowym 1540 nadaje wyrobom syntetycznym własności zmiękczające i ułatwiające wypieranie brudu z tkaniny. Poliester ten tylko częściowo reaguje z kondensatem melaminowym.

Otrzymany sposobem według wynalazku środek stosowany w ilości 20 g/litr kąpieli apreterskiej nadaje tkaninom, dzianinom i innym wyrobom włókienniczym z włókien syntetycznych bardzo dobry efekt zmiękczający. Dodatkową zaletą produktu jest to, że wykazuje on również własności zapobiegające gromadzeniu się ładunków elektryczności statycznej na wyrobach włókienniczych.

P r z y k ł a d I. Do kolby reakcyjnej wprowadza się 100 g zeteryfikowanego metanolem kondensatu melaminowo-formaldehadowego o ciężarze cząsteczkowym 370, 300 g eteru etylowego poliglikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 300, 100 g poliestru tereftalowego modyfikowanego gliceryną, glikolem i poliglikolem o ciężarze cząsteczkowym 2750, 50 g aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12–20 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu do ciężaru cząsteczkowego 620, 50 g kwaternizowanej chlorkiem metylu aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12–20 atomów węgla o ciężarze cząsteczkowym 670 oraz 3 g stężonego kwasu siarkowego. Całość przy ciągłym mieszaniu utrzymuje się w temperaturze 100–105°C. Proces prowadzi się przez 2 godziny pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 0,6–0,8 atm. W czasie trwania procesu odebrano 35,8 g metanolu. Otrzymano produkt barwy żółtobrunatnej o lepkości w 40°C 1320 cP, dobrze rozpuszczalny w wodzie. Takim produktem impregnowano tkaniny i dzianiny z włókien poliestrowych, poliamidowych i poliakrylonitrylowych oraz tkaniny i dzianiny z mieszanek tych włókien z włóknami celulozowymi kąpielą o stężeniu 20 g/l i suszono w temperaturze 120°C. Uzyskano bardzo dobry „chwyt” wyrobów, trwały na pranie. Ponadto uzyskano łatwiejszą wypieralność brudu w stosunku do wyrobów włókienniczych nie impregnowanych, uzyskano obniżenie zdolności gromadzenia ładunków elektryczności statycznej.

P r z y k ł a d II. Do kolby reakcyjnej wprowadza się 100 g zeteryfikowanego metanolem kondensatu melaminowo-formaldehadowego o ciężarze cząsteczkowym 320, 350 g eteru etylenowego poliglikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 260, 80 g poliestru tereftalowego modyfikowanego gliceryną, glikolem i poliglikolem o ciężarze cząsteczkowym 3500, 40 g aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12 do 16 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu do ciężaru cząsteczkowego 760, 40 g kwaternizowanej chlorkiem metylu aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12 do 16 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu o ciężarze cząsteczkowym 800 oraz 2 g stężonego kwasu siarkowego. Całość przy ciągłym mieszaniu utrzymuje się w temperaturze 110–115°C. Proces prowadzono przez 2,5 godziny pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 0,4–0,6 atm. W czasie trwania procesu odebrano 34,7 g metanolu. Otrzymano produkt barwy żółtobrunatnej o lepkości w 40°C 1850, dobrze rozpuszczalny w wodzie. Badania użytkowe wykonano jak w przykładzie I. Uzyskano analogiczne wyniki jak w przykładzie I.

P r z y k ł a d III. Do kolby reakcyjnej wprowadza się 100 g zeteryfikowanego metanolem kondensatu melaminowo-formaldehadowego o ciężarze cząsteczkowym 350, 250 g eteru etylowego poliglikolu etylenowego

o ciężarze cząsteczkowym 320, 120 g poliestru tereftalowego modyfikowanego gliceryną, glikolem i poliglikolem o ciężarze cząsteczkowym 2000, 60 g aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 14 do 20 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu do ciężaru cząsteczkowego 640, 40 g kwaternizowanej chlorkiem benzylu aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 14 do 20 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu o ciężarze cząsteczkowym 700 oraz 1 g stężonego kwasu siarkowego. Całość przy ciągłym mieszaniu utrzymuje się w temperaturze 120–130°C. Proces prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 0,6–0,8 atm przez 3 godziny. W czasie trwania procesu odebrano 36 g metanolu. Otrzymano produkt barwy żółtobrunatnej o lepkości w 40°C 2340, dobrze rozpuszczalny w wodzie. Badania użytkowe wykonano jak w przykładzie I. Uzyskano analogiczne wyniki, jak w przykładzie I.

Przykład IV. Do kolby reakcyjnej wprowadza się 100 g zetyfikowanego metanolem kondensatu melaminowo-formaldehydowego o ciężarze cząsteczkowym 370, 300 g eteru etylowego poliglikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 260, 100 g poliestru tereftalowego modyfikowanego gliceryną, glikolem i poliglikolem o ciężarze cząsteczkowym 2750, 50 g aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12–20 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu do ciężaru cząsteczkowego 770, 50 g aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12–20 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu i kwaternizowanej chlorkiem benzylu o ciężarze cząsteczkowym 900 oraz 1 g stężonego kwasu siarkowego. Całość przy ciągłym mieszaniu utrzymuje się w temperaturze 120–130°C. Proces prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem, rzędu 0,6–0,8 atm przez 3 godziny. W czasie trwania procesu odebrano 35,4 g metanolu. Otrzymano produkt barwy żółtobrunatnej o lepkości w 40°C 2610, dobrze rozpuszczalny w wodzie. Badania przeprowadzono jak w przykładzie I. Uzyskano analogiczne wyniki jak w przykładzie I.

Przykład V. Do kolby reakcyjnej wprowadza się 100 g zetyfikowanego metanolem kondensatu melaminowo-formaldehydowego o ciężarze cząsteczkowym 390, 300 g eteru etylowego poliglikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 270, 100 g poliestru tereftalowego modyfikowanego gliceryną, glikolem i poliglikolem o ciężarze cząsteczkowym 2750, 50 g aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12–20 atomów węgla, oksyetylowanej tlenkiem etylenu do ciężaru cząsteczkowego 750, 50 g aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12–20 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu i kwaternizowanej siarczanem metylu o ciężarze cząsteczkowym 820 oraz 1 g stężonego kwasu siarkowego. Całość przy ciągłym mieszaniu utrzymuje się w temperaturze 115–125°C. Proces prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem, rzędu 0,4–0,6 atm przez 3 godziny. W czasie trwania procesu odebrano 35,7 g metanolu. Otrzymano produkt barwy żółtobrunatnej o lepkości w 40°C 3020, dobrze rozpuszczalny w wodzie. Badania użytkowe wykonano jak w przykładzie I. Uzyskano analogiczne wyniki jak w przykładzie I.

Przykład VI. Do kolby reakcyjnej wprowadza się 100 g zetyfikowanego metanolem kondensatu melaminowo-formaldehydowego o ciężarze cząsteczkowym 370, 300 g eteru etylowego poliglikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 290, 100 g poliestru tereftalowego modyfikowanego gliceryną, glikolem i poliglikolem o ciężarze cząsteczkowym 2750, 50 g aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12–20 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu o ciężarze cząsteczkowym 610, 50 g aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12–20 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu i kwaternizowanej siarczanem metylu o ciężarze cząsteczkowym 700 oraz 1 g stężonego kwasu siarkowego. Całość przy ciągłym mieszaniu utrzymuje się w temperaturze 120–130°C. Proces prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 0,2–0,4 atm przez 4 godziny. W czasie trwania procesu odebrano 35,5 g metanolu. Otrzymano produkt barwy żółtobrunatnej o lepkości w 40°C 3650, dobrze rozpuszczalny w wodzie. Badania użytkowe wykonano jak w przykładzie I. Uzyskano analogiczne wyniki jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środka zmiękczającego wyroby włókiennicze powstającego w wyniku reakcji eteryfikowanego metanolem kondensatu melaminowo-formaldehydowego ze związkami zawierającymi grupy hydroksylowe, z n a m i e n n y t y m, że 100 części eteryfikowanego kondensatu melaminowo-formaldehydowego poddaje się w temperaturze 100–130°C pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 0,4–0,8 atm, w czasie 1-4 godzin reakcji z 250–350 częściami eteru etylowego poliglikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 260–320, 80–120 częściami poliestru tereftalowego modyfikowanego gliceryną, glikolem i poliglikolem o ciężarze cząsteczkowym 2000–3500, 40–60 częściami aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12 do 20 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu do ciężaru cząsteczkowego 610–770, 40–60 częściami kwaternizowanej aminy zawierającej w rodniku alkilowym od 12 do 20 atomów węgla oksyetylowanej tlenkiem etylenu, o ciężarze cząsteczkowym 670–900.

2. Sposób według zastrz. 1 z n a m i e n n y t y m, że poddaje się reakcji eteryfikowany kondensat melaminowo-formaldehadowy o ciężarze cząsteczkowym 320–390.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się reakcji poliester tereftalowy w którym na 1 mol estru dwumetylowego kwasu tereftalowego przypada 0,3–0,5 mola gliceryny, 2–3 moli glikolu etylenowego oraz 0,15–0,4 mola poliglikolu o średnim ciężarze cząsteczkowym 1540.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się reakcji kwaternizowany oksyetylat aminy kwaternizowany chlorkiem metylu, siarczanem metylu lub chlorkiem benzylu.