



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255211

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 07 07 86
(21) PV 5131-86.Q

(51) Int. Cl.⁴

D 06 M 13/44
D 06 M 13/34

(40) Zveřejněno 11 06 87
(45) Vydáno 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

KRŠŇÁK FRANTIŠEK, KODÝTEK VILÉM ing., ÚSTÍ nad Labem, ZADÁK MILAN ing.,
MNÍŠEK, JEŽEK ZDENĚK, ZELENKA PAVEL ing., ŠÍP MARTIN ing., LIBEREC

(54) **Prostředek pro nehořlavou úpravu textilních materiálů na bázi
N-hydroxymetyl-3-dimetoxyfosforylpropionamidu**

Prostředek pro nehořlavou úpravu
textilních materiálů na bázi N-hydroxy-
metyl-3-dimetoxyfosforylpropionamidu (I).
Se zvýšenou stabilitou a se sníženým
obsahem volného formaldehydu obsahuje
na 1 hmot. díl látky I 0,012 až 0,08 dí-
lu hydrogenfosforitanu sodného a 0,015 až
0,1 dílu melaminu a/nebo polymetylolme-
laminu, vykazuje zlepšené aplikační
vlastnosti, zejména nemění poddajnost
upravované tkaniny a jím provedená ne-
hořlavá úprava je stálá v mnohonásobně
opakovaném praní.

Vynález se týká prostředku pro nehořlavou úpravu textilních materiálů na bázi N-hydroxymetyl-3-dimetroxyfosforylpropionamidu obsahujícího 15 až 25 % vody a v důsledku své přípravy ještě formaldehyd a malá množství 3-dimetroxyfosforylpropionamidu a metanolu.

N-hydroxymetyl-3-dimetroxyfosforylpropionamid (dále HDP) je účinnou složkou přípravků, jež se, ve směsích s melaminformaldehydovými nebo močovinoformaldehydovými předkondenzáty, používají jako prostředky pro trvalou nehořlavou úpravu textilních materiálů. Příprava HDP probíhá ve dvou fázích, nejprve reakcí akrylamidu s dimetylfosfitem, katalyzovanou metanolátem sodným, vzniká 3-dimetroxyfosforylpropionamid (dále DPP) a ten se pak metyloluje formaldehydem za vzniku HDP. Dříve používaný průmyslový postup přípravy DPP vyžadoval použití drahých nevodných rozpouštědel, jako je dioxan, a byl spojen s vysokou spotřebou metanolátu a nízkým výtěžkem DPP, asi 80 % teorie. Produkt vyrobený tímto postupem obsahovat řadu nežádoucích vedlejších produktů a musel být před dalším zpracováním podroben složité rafinaci. Podstatné zjednodušení postupu přípravy, zlepšení kvality produktu a zvýšení jeho výtěžku umožnil postup, při němž se reakce akrylamidu s dimetylfosfitem provádí bez přítomnosti rozpouštědla při teplotě 40 až 60 °C a stechiometrickém poměru výchozích složek (CS 143 283). Metylolaci DPP tak bylo možno provádět bez jeho izolace z reakční směsi, po předchozím oddestilování metanolu. Probíhala, po úpravě pH na 7 až 8,5 přidávkou hydroxidu sodného, při teplotě kolem 100 °C a ekvimolárním poměru DPP k formaldehydu. I když se uvedeným způsobem dosahovalo vysokého výtěžku DPP, asi 95 až 98 % teorie, působil nezreagovaný akrylamid potíže při metylolaci DPP.

Přidaná alkálie zapříčinila jeho hydrolýzu a tím snížení pH pod výše uvedené rozmezí. Metylolace pak neprobíhala úplně a výtěžek reakce nedosahoval ani 90 % teorie. Hodnota pH produktu byla nízká, obsah vázaného formaldehydu nepřekročil 8 % (teorie je 10,6 %) a obsah aktivní látky, stanovený nukleární magnetickou rezonancí, činil 70 až 75 %. Produkt nebyl při skladování stabilní. V důsledku provedené nehořlavé úpravy docházelo k výraznému zvýšení tuhosti textilie a nehořlavá úprava ztrácela účinnost po několikerém vyprání textilie.

Další podstatné zlepšení tohoto postupu přípravy HDP bylo vypracováno nedávno (CS 220 820). Spočívá v tom, že se reakce akrylamidu s dimetylfosfitem za přítomnosti metanolátu sodného provádí v 1 až 10% nadbytku dimetylfosfitu nad stechiometrické množství, při teplotách 45 až 65 °C a v závěru reakce se přidá ještě 5 až 20 % metanolátu použitého v průběhu reakce, a dále v tom, že se DPP metyloluje formaldehydem v 5 až 20% molárním přebytku, přičemž metylolace probíhá za postupného přidávání hydroxidu sodného při pH 7 až 9 a teplotě 50 až 90 °C. Tímto způsobem se připraví prakticky neutrální produkt (s pH 6 až 6,6) s obsahem vázaného formaldehydu až asi 9,5 % a obsah aktivní látky až 90 %. Mnohonásobně se zlepšila trvanlivost nehořlavé úpravy a podstatně se snížila tuhost upravené textilie. Produkt vyrobený tímto postupem nicméně vykazuje i některé nedostatky. Má vyšší obsah volného formaldehydu, asi 1,5 až 2 %, který při aplikacích, jež se provádějí za vyšších teplot, kontaminuje pracovní prostředí. Charakter aplikace zpravidla neumožňuje zcela vyloučit styk pracovníků s kontaminovaným prostředím, což omezuje aplikační možnosti produktu. Při jeho skladování dochází k poklesu pH.

Po 48 h poklesne pH z původní hodnoty asi 6,5 až asi na 4,5 až 5. Příčinou je pomalá hydrolýza přítomného malého množství nezreagovaného dimetylfosfitu a důsledkem pak zkrácená doba skladovatelnosti. Konečně tuhost upravené textilie je stále ještě o poznání větší než u textilie neupravené. To je na závadu v těch případech, kdy je nehořlavá úprava aplikována na pracovní oděvy.

Výše uvedené nevýhody ve značné míře odstraňuje prostředek pro nehořlavou úpravu textilních materiálů na bázi N-hydroxymetyl-3-dimetroxyfosforylpropionamidu, obsahující 6 až 25 % vody a v důsledku své přípravy ještě formaldehyd a malá množství 3-dimetroxyfosforylpropionamidu a metanolu, podle tohoto vynálezu.

Jeho podstata spočívá v tom, že na 1 hmotnostní díl N-hydroxymetyl-3-dimetroxyfosforylpropionamidu obsahuje 0,012 až 0,08 dílu hydrogenfosforitanu sodného a 0,015 až 0,1 dílu

melaminu a/nebo metylolmelaminu s 1 až 4 metylolovými skupinami v molekule. Ve srovnání s dosud známými prostředky pro nehořlavou úpravu na bázi HDP je výhodou prostředku podle vynálezu vysoká stabilita, projevující se v prodloužení doby jeho skladovatelnosti. Další výhodou přípravku podle vynálezu je zaručený nízký obsah volného formaldehydu, který činí 0,1 až 0,9 %. Prostředek podle vynálezu prakticky nezvyšuje tuhost upravené tkaniny a nehořlavá úprava jím provedená vykazuje vyšší trvanlivost než u dosud známých prostředků. Výhodou prostředku podle vynálezu je i skutečnost, že metylolmelamin, látka, jež se, v kombinaci s ostatními složkami, podílí na zvýšené stabilitě a zajišťuje nízký obsah formaldehydu, je rovněž aktivní komponentou při nehořlavé úpravě.

Dosahovaný vyšší účinek prostředku podle vynálezu lze interpretovat na základě fyzikálně chemických rovnováh a chemických rovnováh, které se ustavují v systému HDP - hydrogenfosforitan sodný - melamin - formaldehyd a které celý systém stabilizují. Nejde jen o stabilitu pH a obsah formaldehydu, ale též o inhibici hydrolytických reakcí, jež jsou důvodem zhoršení aplikačních vlastností dosud známých prostředků v průběhu skladování.

Prostředek podle vynálezu lze připravit smísením HDP, vyrobeného známými postupy, s melaminem nebo metylolmelaminem a hydrogenfosforitanem sodným. Potom ovšem vlastnosti produktu závisejí i na zvoleném postupu přípravy HDP. Lze postupovat například podle CS 220 820, některé jiné vhodné možnosti přípravy HDP jsou ilustrovány v níže uvedených příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

K 500 g vodného roztoku HDP připraveného podle CS 220 820 (příklad 1) a obsahujícího 9,26 % vázaného formaldehydu, 91 % aktivní látky a 1,8 % volného formaldehydu, se přidá 30 g hydrogenfosforitanu sodného a 20 g melaminu a směs se míchá 2 h při 45 °C.

Po ukončení pochodu obsah volného formaldehydu činí jen 0,85 % a pH po 48 h je 6,8. Pro srovnání: Produkt podle CS 220 820 má po 48 h pH 4,8.

P ř í k l a d 2

V 220 g dimetylfosfitu se při 50 °C rozpustí 142 g akrylamidu a v průběhu 4 h se k této směsi přidává jako katalyzátor dimetylnátriumfosfit takovou rychlostí, že teplota reakční směsi se udržuje v rozmezí 50 až 56 °C. Ke vzniklému DPP se za míchání přidá 188 g 39% vodného roztoku formaldehydu, stabilizovaného metanolem. Metylolace se provádí 2 h při 70 °C a za občasného přidávání 40% vodného roztoku hydroxidu sodného k udržení pH v rozmezí 7 až 7,5. Obsah volného formaldehydu v produktu reakce činí 1,5 %.

Potom se přidá 15 g melaminu a směs se míchá 1,5 h při 70 až 75 °C. Produkt obsahuje 5 % polymetylolmelaminů v nichž převažuje dimetylolmelamin a 6 % hydrogenfosforitanu sodného, vzniklého hydrolýzou dimetylnátriumfosfitu. Obsah účinné látky v produktu je 92 %, obsah vázaného formaldehydu je 9,6 % a obsah volného formaldehydu 0,5 %. Po 48 h činí pH 6,6. Pro srovnání, prostředek vyrobený podle CS 220 820 má po 48 h pH 5,0.

P ř í k l a d 3

V 220 g dimetylfosfitu se při 45 °C rozpustí 142 g akrylamidu a po dobu 5,5 h při teplotě 50 až 58 °C se postupně přidává dimetylnátriumfosfit. K připravenému DPP se za míchání přidá 174 g 39% vodného roztoku formaldehydu a nechá se proběhnout metylolace při teplotě 75 °C. V jejím průběhu se přidavky 40% vodného roztoku hydroxydu sodného udržuje pH na hodnotě 7,5 až 8. Po ukončení reakce obsah volného formaldehydu činí 1,9 %. Potom se přidá 30 g melaminu a směs se míchá při teplotě 70 až 75 °C po dobu 1,5 h. Nakonec se k směsi přidá 10 g hydrogenfosforitanu sodného. Produkt obsahuje 92 % účinné látky, 9,6 % vázaného formaldehydu, 0,3 % volného formaldehydu. Po 48 h má roztok pH 6,8.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Prostředek pro nehořlavou úpravu textilních materiálů na bázi N-hydroxymetyl-3-dimetoxyfosforylpropionamidu, obsahující 6 až 25 % vody a v důsledku své přípravy ještě formaldehyd a malá množství 3-dimetoxyfosforylpropionamidu a metanolu, vyznačený tím, že na 1 hmotnostní díl N-hydroxymetyl-3-dimetoxyfosforylpropionamidu obsahuje

0,012 až 0,08 dílu hydrogenfosforitanu sodného a

0,015 až 0,1 dílu melaminu a/nebo metylolmelaminu s 1 až 4 hydroxymetylovými skupinami v molekule.