

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **3047**

(51) Int.Cl.⁵: **C08F 251/00,**
C14C 3/00,
B01F 17/52,
D06P 1/48,
D06P 5/08,
D06L 1/10,
C02F 5/10

(21) Paraiškos numeris: **IP699**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 06 23**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 06 15**

(45) Patento paskelbimo data: **1994 10 25**

(31,32,33) Prioritetas: **P 4221381.9, 1992 07 02, DE**

(72) Išradėjas
Frank Krause, DE
Helmut Kilmek, DE

(73) Patento savininkas:
CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH, Bäckerpfad 25, DE-4150 Krefeld, DE

(74) Patentinis patikėtinis:
Virginija Adolfiną Draugellenė, 8, Tarpinė Co., Karoliniškių g. 24-152, 2044 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Neprišotintų monomerų ir cukrų skiepyti kopolimerai, jų gamybos būdas ir panaudojimas

(57) Referatas:

Išradimas apima vandenyje tirpius, rūgščias grupes turinčius, bent dalinai biologiškai suardomus skiepytus kopolimerus, gaunamus iš cukrų ir nesočių karboninių, sulfoninių ir/arba fosfoninių rūgščių, turinčių vieną dvigubą jungtį, arba šių rūgščių druskų, taip pat atsižvelgiant į aplinkybes, iš kitų monomerų. Išradimas apima šių skiepytų kopolimerų gavimo būdą, esant iki 200°C temperatūrai, naudojant radikalius polimerizacijos iniciatorius. Polimerizuojamas bendras mišinys iš 5-60 sv. % mono-, di- ir oligosacharidų, jų darinių arba jų mišinių ir 95 - 40 sv. % monomerų mišinio, kuris turi bent vieną nesočią, su viena dviguba jungtimi karboninę rūgštį, bent vieną nesočią, su viena dviguba jungtimi, sulfoninę rūgštį ir sieros rūgšties nesotų, su viena dviguba jungtimi, esterį ir/arba vinilfosfoninę rūgštį arba šių rūgščių druskas su vienvalečiais katijonais taip pat, atsižvelgiant į aplinkybes, kitus monomerus. Išradimas toliau apima skiepytų kopolimerų panaudojimą vandeninėse sisternose daugiavalenčių metalų jonų surišimui, vandens kietumo pašalinimui, panaudojimą kaip priedų skalbimo ir valymo priemonėse, kaip pagalbinės priemonės tekstilėje, kaip dispergavimo priemonės, ypatingai pigmentams, taip pat kaip pagalbinės priemonės popieriaus ir odų gamyboje.

Išradimo objektas yra vandenyje tirpūs, rūgščias grupes turintys, nors dalinai biologiškai suardomi skiepyti kopolimerai, gaunami iš cukrų ir nesočių karboninių bei sulfoninių rūgščių, turinčių vieną dvigubą jungtį, taip pat, atsižvelgiant į aplinkybes, iš kitų monomerų. Išradimo objektui taip pat priskiriama skiepytų kopolimerų gamybos būdas, panaudojimas vandeninėse sistemose, kaip antai: kieto vandens neigiamo poveikio pašalinimui, pigmentų dispergavimui, panaudojimas skalbimo ir dažymo tirpaluose, o taip pat panaudojimas kaip pagalbinės priemonės popieriaus ir odų gamyboje.

Tokiu būdu, naudojant vandenyje tirpius polimerus, yra kompleksinami daugiavalenčių metalų jonai, neleidžiama iškristi į nuosėdas vandens kietumą sąlygojantiems junginiams, arba, esant mažam klampumui ir didelėms koncentracijoms, disperguojami pigmentai.

Tam, kad padidintų vandenyje tirpių polimerų tinkamumą, vis labiau stengiamasi pagaminti biologiškai suardomus produktus. Aukščiau minėtose vartojimo srityse technikoje naudojami polimerai, kaip taisyklė, yra labai nežymiai, arba visai nesuardomi, todėl valymo įrenginiuose stipriai adsorbuojasi ant valymo šlamo ir tokiu būdu yra pašalinami iš vandeninių sistemų. (Žiūrėti, H.J.Opgenorth "Tenside Surfachtants detergens", 24 (1987), p. 336-369, "Umweltverträglichkeit von Polikarboxylaten") - (Ekologinis polikarboksilatų tinkamumas).

Polisacharidai biologinio suardomumo požiūriu yra idealūs polimerai, tačiau jų panaudojimo techninės savybės yra nepakankamos. Todėl stengiamasi, modifikuojant polisacharidus, suteikti jiems pagerintas savybes. Taip, pvz.: Europos patente EP 0 427 349 A2 yra aprašomas karboksilinės grupės įvedimas oksiduojant.

Tuo būdu modifikuoto polisacharido sugebėjimas surišti kalci sustiprėja, tačiau nepasiekia sintetinio polikarboksilato savybių lygio. Tačiau dėl kalcio surišimo savybių sustiprėja polisacharidas, iš kitos pusės, praranda savo pradinį turimą biologinį suardomumą. Alternatyvus kelias bent dalinai suardomų vandenyje tirpių polimerų sintezei yra angliavandenių ir nesočių, karboksilo grupę turinčių monomerų skiepijimo kopolimerizacija.

10 Iš Vokietijos patento DE 37 14 732 C2 yra žinomi nesočių karboninių rūgščių ir monosacharidų, galinčių sudaryti enoliatų, šarminių tirpalų kopolimerai, kurie gali būti biologiškai dalinai suardomi, ir kurių sugebėjimas surišti kalci turėtų būti prekyboje esančių poliakrilatų lygyje. Kaip enoliatų gamybai tinkantys monosacharidai, pirmoje eilėje, minimi gliukozė, fruktozė, manozė, ksilozė ir galaktozė. Gamybos būdas yra techniškai brangus ir komplikotas, kadangi galutinis gamybos produktas yra ne gautas polimero tirpalas, o nuosėdos, gaunamos nusodinant rūgštinti. Iš aptariamojo patento 1 palyginamojo pavyzdžio seka, kad i nuosėdas iškritęs polimeras nėra lengvai atskiriamose kietoje formoje, o sudaro gleivių pavidalo sunkiai atskiriamas nuosėdas.

25 Vokietijos patentas DE 38 34 237 A1 aprašo platinozės ir/arba leukrozės, cukrų, sintetiniu būdu gaunamų iš sacharozės ir fruktozės, panaudojimą polimerizacijai pagal Vokietijos patentą DE 37 14 732 C2 metodu. Pigaus ir techniškai dideliais kiekiais turimo sacharozės disacharido panaudojimas pagal aukščiau nurodyto patento aprašymą yra aiškiai negalimas.

35 Iš Vokietijos patento DE 40 03 172 A1 yra žinomi radikalinio iniciavimo būdu gauti skiepyti kopolimerai iš mono-, oligo- arba polisacharidų ir mono- ir

dikarbininių rūgščių mišinio. Šie kopolimerai naudojami kaip skalbimo priemonių priedai, kurie turėtų būti nors dalinai biologiškai suardomi. Be to, šiems skiepytiems polimerams yra priskiriamas toks pat arba geresnis inkrustaciją mažinantis veikimas tekstilės gaminių plovimo priemonėse negu sacharidų neturinčių polimerų iš nesočių mono- ir dikarbininių rūgščių ir yra aprašytas, pavyzdžiui, Europos patente EPO 025 551 B1. Dikarboninės rūgštys, aprašytos Vokietijos patente DE 40 03 172 A1, šalia tokio jau seniai specialistams žinomo trūkumo, kaip sunkiai vykstanti polimerizacija, turi dar ir kitą trūkumą, kuris pasireiškia daliniu karboksilinių grupių praradimu dėl anglies dioksido išskyrimo polimerizacijos metu. Ši anglies dioksido atskilimą literatūroje yra aprašę Braun "Makromol. Chemie", t. 96 (1966) p. 100-121 ir Tate "Makromol. Chemie", t. 109 (1967), p. 176-193. Anglies dioksido atskilimas šiame metode sąlygoja ekonominius nuostolius. Be to, dėl dalinio karboksilinių grupių praradimo polielektrolitų efektyvumas sumažėja.

Toliau, iš Vokietijos patento DE 40 03 172 A1 galima pastebėti, kad naudojant polisacharidus, tam kad suteiktų jiems pakankamą tirpumą, prieš polimerizaciją reikia atlikti daug laiko atimančią rūgščią hidrolizę. Be to, išradime aprašyti polimerizatai dažnai iškrenta drumstų nuosėdų pavidalu, o tai, kaip rodo patyrimas, veda prie to, kad po ilgesnio laikymo drumzlės nusėda ant produkto ir jis darosi nehomogeniškas.

Japonų patento aprašyme JP-A-61-31497 aprašytas skiepyto kopolimero, kaip biologiškai suardomo skalbimo priemonės komponento, panaudojimas. Šie skiepyti polimerai yra pagaminti iš polisacharidų tipo junginių: krakmolo, dekstrino arba celiuliozės ir vandenyje tirpių monomerų, kur vandenyje tirpiems monomerams su karboksilo grupėmis, o tarp jų (met)akrilo, itakono,

- maleino arba fumarino rūgštims vienareikšmiškai suteikiama pirmenybė. Panaudojimo pavyzdžiuose aprašyti skiepyti kopolimerai iš dekstrino ir akrilo rūgšties, kuriuose dekstrino kiekis yra nuo 67 iki 34 sv.%.
5 Biologinis suardomumas buvo tirtas atitinkamai pagal MITI-testus ir svyravo tarp 42 ir 10%, tai reiškia, kad jis buvo dar žemiau gamtinių medžiagų kiekio skiepytame kopolimere. Duomenų apie sugebėjimą surišti kalci ir atsparumą vandens kietumui nepateikia. Skalavimo priemonės, turinčios ši skiepytą kopolimerą, plaunamoji galia, nežiūrint labai didelio panaudoto skiepyto kopolimero kiekio - 20 sv.%, buvo tik palyginamosios skalavimo priemonės, turinčios skiepytam kopolimerui atitinkanti ceolito kiekį, lygyje.
10
15 Europos patente EP 0 465 287 A1 aprašyta skalavimo priemonių kompozicija, kuri tarp kitų komponentų savo sudėtyje turi skiepytą polimerą, pagamintą iš sintetinės polidekstrozės ir nesotaus vandenyje tirpaus monomero. Aiškia pirmenybę turi (met)akrilo rūgšties monomerai arba jų mišiniai su maleino arba itakono rūgštimi. Pavyzdžiuose pateikti skiepyti polimerai buvo gauti tik iš polidekstrozės ir akrilo rūgšties. Atliekant skalavimo bandymus, lyginant su ceolitu, rasta
20 46 % sumažinta inkrustacija. Šis rezultatas yra aiškiai blogesnis negu skalavimo bandymų duomenys su skiepytais polimerais, pagamintais pagal Vokietijos patentą DE 40 03 172 A1, kur inkrustacijos sumažinimas buvo 57 %. Iš to seka, kad skiepyti polimerai pagaminti pagal Europos
25 patentą EP 0 465 287 A1 ir pagal Japonijos patentą JP-A-61-31 497 skalavimo procesuose yra mažiau efektyvus negu pagaminti pagal Vokietijos patentą DE 40 03 172 A1. Palyginamajam sugebėjimo surišti kalci ir kietumo pašalinimo aprašytais skiepytais polimerais įvertinimui
30 trūksta palyginamųjų duomenų. Bet čia pvz.: abi plovimo bandymo savybės turi reikšmę, polimerai pagaminti pagal
35

Vokietijos patentą DE 40 03 172 A1 irgi turėtų būti geresni.

Šio išradimo tikslas yra paprastose techninėse
5 sąlygose, nenaudojant dekarboksilintų monomerų, gauti
gerai vandenyje tirpius savo sudėtyje sacharidus
turinčius skiepytus kopolimerus, kurie turi pagerintą
biologinį suardomumą ir rodą padidintą, lyginant su
10 esamu lygiu, daugiavalenčių metalo jonų kompleksinimo
savybių efektyvumą. Skiepyti kopolimerai yra geri
vandens kietumo pašalintojai ir disperguoja medžiagą
vandeninėse sistemose.

Šis tikslas, atitinkantis išradimą, buvo išspręstas,
15 naudojant kopolimerą gautą iš cukraus ir sekančios
sudėties monomerų mišinio:

- A) 45-96 sv.% nesočios C3-C10 monokarboninės
rūgšties, turinčios vieną dvigubą jungtį, arba
20 mišinių C3-C10 monokarboninės rūgšties ir/arba jos
druskos su vienvalenčiais katijonais,
- B) 4-55 sv.% monomerų, turinčių nesočias mono-
sulfoninės rūgšties grupes su viena dviguba
jungtimi, nesotaus su viena dviguba jungtimi
25 sieros rūgšties esterio, vinilfosfoninės rūgšties
ir/arba šių rūgščių druskų su vienvalenčiais
katijonais,
- C) 0-30 sv.% vandenyje tirpių nesočių su viena
dviguba jungtimi junginių, kurių 1 M modifikuotas
30 su 2-50 M alkileno oksido,
- D) 0-45 sv.% kitų vandenyje tirpių radikaliniu būdu
galinčių polimerizuotis monomerų,
- E) 0-30 sv.% kitų vandenyje mažai arba netirpių
radikaliniu būdu galinčių polimerizuotis monomerų.

35

Polimerizacijos komponentų suma nuo A iki E visada
sudaro 100 sv.%.

F) cukraus dalis skiepytame kopolimere sudaro 5-60 sv.%, skaičiuojant bendram mišiniui (suma nuo A iki F).

- 5 Cukrūs yra išradimą atitinkantys mono-, di- ir oligomeriniai junginiai, priklausantys cukrų klasei, kaip pvz.: natūralūs gamtiniai junginiai: sacharozė, gliukozė, fruktozė ir jų mišiniai, o taip pat rūgštūs ir fermentiniai polisacharido cukrinimo produktai,
- 10 mišiniai gaunami iš mono-, di- ir oligosacharidų. Remiantis turimomis žiniomis ir kaina, pirmenybė teikiama sacharozei, gliukozei, fruktozei ir krakmolo cukrinimo produktams. Toliau kaip cukrus galima naudoti taip pat iš sacharidų gautus produktus, tokius
- 15 kaip sorbitas, manitas, gliukozė ir gliukoroninė rūgštis, taip pat alkilglikosidai, alkilhiuroksialkilo arba karboksialkilo eteriai ir kiti išvardintų mono-, di- arba oligosacharidų dariniai arba šių išvardintų medžiagų dariniai. Oligosacharidai žinomi kaip turintys
- 20 vidutinį polimerizacijos laipsnį nuo 1,1 iki 20, dažniausia nuo 1,1 iki 6.

- A grupėje išvardintos nuo C3 iki C10 nesočios monokarboninės rūgštys su viena dviguba jungtimi yra
- 25 neaiškios: tai akrilo, vinilacto, 3-vinilpropiono, metakrilo, krotano, dimetakrilo, 2-penteno, 3-hekseno ir 2-hekseno rūgštys, jų alkali-, amonio ir amino druskos, taip pat atitinkami mišiniai. Pirmenybė teikiama metakrilui, akrilui ir vinilacto rūgštimis,
- 30 ypatingai akrilui ir metakrilui rūgštimis.

- Tarp B grupėje išvardintų, sulfoninę rūgštį turinčių, monomerų ir nesočių su viena dviguba jungtimi, sieros rūgšties esterių, ypatinga pirmenybe pasižymi vinil-,
- 35 alil- ir metalilsulfoninės rūgštys taip pat akrilamidometilpropansulfoninė ir stirolsulfoninė rūgštys bei hidroksietil(met)akrilo sieros rūgšties

esteris arba alkoholiai, turintys savo sudėtyje nesočius olefinus, kaip pvz.: alil-, metilsulfatas ir/arba jų druskas (pagal grupę A).

5 C grupėje išvardinti monomerai yra poliglikoleteriai ir/arba (met)akrilo rūgšties ir (met)alilalkoholio esteriai, kurie esant reikalui, gali būti pilnai užbaigti. Čia galima paminėti su 10 M etileno eterintą aliloalkoholį, metoksipoli(etilenglikol)metakrilatą su
10 20 etileno oksido molekuliu.

D grupėje pateikti monomerai, remiantis jų funkcinėmis savybėmis, turimą molekulinį svorį didinančias savybes, kas yra pasiekama didinant polimerizacijos laipsnį, grandinės išsišakojimą ir skersinių ryšių susidarymą.
15 Vadinasi, čia yra tinkami gerai polimerizuojantys monomerai ir junginiai su dviem ir daugiau etileno dvigubomis jungtimis, kurie veikia kaip priemonė susidaryti skersiniams ryšiams, arba taip pat monomerai su viena nesočia dviguba etileno jungtimi ir kitomis
20 funkcinėmis grupėmis. Todėl čia pavyzdžiais gali būti akrilamidas, alilmetakrilas ir glicidilmetakrilatas.

Kaip E grupės monomerai pvz.: alkil- ir/arba hidroksil(met)akrilo rūgšties esteris, maleino rūgšties
25 mono- ir dialkilo esteris taip pat N-alkil- ir N,N-dialkil(met)akrilatai yra neaiškūs, pvz.: metil-, etil- ir butil(met)akrilatai, atitinkantys hidroksil-, propil-, -butil(met)akrilatai, N-metil, N-dimetil, N-tetra-butyl ir N-oktadekilakrilamidas taip pat maleino
30 rūgšties mono- ir dietiloesteris, o taip pat vinilacetatas ir vinilpropionatas, kadangi taip gauti kopolimerai yra tirpūs vandenyje.

Aukščiau minėti cukrūs ir monomerai yra tik kaip
35 pavyzdžiai ir neturi didelės reikšmės.

- Išradimą atitinkantys kopolimerai gali būti gaunami žinomais polimerizacijos metodais tirpaluose arba suspensijose. Dažniausia monomerų polimerizacija atliekama vandeniniuose tirpaluose. Polimerizacija
- 5 inicijuojama polimerizacijos iniciatorių, suskaldytų į radikalus, pagalba, kurie gaunami red-oks sistemose arba termiškai suskaldant radikalus duodančius junginius taip pat spinduliais inicijuojant katalizatoriaus sistemas. Būdingi iniciatoriai yra peroksidai, tame tarpe ir vandenilio peroksidas arba jo
- 10 kombinacijos, pirmoje eilėje, su peroksi disieros rūgšties druskomis. Iniciatoriai kombinuojami su žinomais reduktoriais, kaip pvz.: natrio sulfitas, hidrazinas, sunkiųjų metalų druskos ir t.t.
- 15 Polimerizacijos eigoje iniciatorių galima dozuoti nepertraukiamai arba porcijomis, arba polimerizaciją reguliuoti keičiant pH reikšmę. Molekulinis svoris žinomu būdu gali būti keičiamas reguliatoriaus, pvz.: merkaptojunginių pagalba.
- 20 Skiepijimo kopolimerizacija gali būti vykdoma tokiu būdu: pradžioje įdedama tik dalis monomerų mišinio ir polimerizacijai prasidėjus sudozuojamas visas monomerų mišinys. Cukrų komponentai įdedami arba pilnai iš
- 25 pradžių, arba dozuojami kartu su monomerų mišiniu, arba įdedami tik dalinai, ir su kita dalimi papildomai dozuojami. Kopolimerizacijos temperatūra gali svyruoti plačiose ribose. Šios ribos yra tarp 0 ir 200°C. Priklausomai nuo iniciatoriaus, temperatūra gali būti
- 30 tarp 10 ir 150°C, dažniausiai optimali yra tarp 20 ir 120°C. Esant sumažintam arba padidintam slėgimui, polimerizaciją įmanoma vykdyti tirpiklio virimo temperatūroje.
- 35 Dažnai naudinga polimerizaciją vykdyti adiabatinėse sąlygose. Šiuo atveju polimerizacija prasideda, esant žemoms temperatūroms, pvz.: 25°C. Laisvai kintanti

polimerizacijos šiluma galinę reakcijos temperatūros reikšmę, kuri priklauso nuo įdėtų monomerų ir jų koncentracijų santykių. Panaudojant atitinkamą spaudimą, galima pasiekti temperatūrą iki 180°C.

5

pH reikšmė kopolimerizacijos metu gali svyruoti plačiose ribose. Naudinga kopolimerizaciją vykdyti, esant žemoms pH reikšmėms, pvz.: tokiu būdu, kad įdėta akrilo rūgštis visiškai ne arba tik dalinai neutralizuojama, esant reikalui, prieš polimerizacijos pabaigą galima nustatyti neutralią pH reikšmę (pH 7-8).

10

Išradimą atitinkantys skiepyti kopolimerai gali būti gaunami nepertraukiamu arba pertraukiamu gamybos būdu.

15

Pavyzdžiuose paaiškinama išradimą atitinkančių skiepytų kopolimerų gavimas ir savybės. Stebinantis faktas buvo tai, kad daugiavalenčių katijonų sugebėjimas sudaryti ryšį su kopolimerais, kurie buvo gaunami, naudojant maleino rūgšties anhidridą, yra aiškiai padidėjęs. Dėl to, naudojant išradimą atitinkančius produktus, visiškai neiškrenta netirpios kalcio druskos ir magnio druskos. Talko suspensijos pavyzdžiu aprašytas išradimą atitinkančių kopolimerų disperguojantis veikimas pigmentams taip pat buvo tirtas biologinis suardomumas pagal modifikuotus MITI ir STURM-testus (OECD-suvedimo linija Nr.301).

20

25

30

Išradimą atitinkantys skiepyti kopolimerai gali būti naudojami kaip dispergavimo ir kompleksinimo priemonė. Su jais daugiavalenčiai metalų jonai surišami ir vandenyje tirpius kompleksus. Jie tarnauja vandens kietumo pašalinimui. Jie yra pagalbinės priemonės ir komponentai skalbimo ir valymo priemonėse taip pat balinimo ir dažymo tirpaluose, kur jie kaip sudėtinės dalys nepaprastai yra tinkami.

35

5 Išradimą atitinkantys kopolimerai yra gerai biologiškai suardomi ir gali būti plačiai naudojami tekstilės, indų plovimo, vandens nuovirų pašalinimo ir vandens apdirbimo priemonėse. Skiepyti polimerai į vandeninius tirpalus gali būti dedami miltelių arba granulių pavidale.

10 Sekančioje lentelėje pateikiama kokiais kiekiais (sv.%) skiepyti kopolimerai dedami į skalbimo ir valymo priemones.

Skalbimo milteliai (tekstilė)	3-30
Vandens minkštintojas	5-30
Valymo priemonė (pvz.: namų apyvokos valiklis)	1-5
Indų ploviklis (mašininis)	5-25
Kartu pateikiamos dalinai išradimą atitinkančios tačiau neapibrėžtos receptūros skalbimo ir valymo priemonėms (sv.%)	

15

SKALBIMO MILTELIAI

Alkilbenzolsulfonatas, Nadruska	8
Riebalų eilės spirito etoksilatas	5
Muilas	3
CeolitasA	25
Natrio karbonatas	15
Natrio metasilikatas	5
Magnio silikatas	1
Natrio perboratas	20
Skiepyti kopolimerai	5
Natrio sulfatas, vanduo ir kt.	iki 100

INDŲ PLOVIKLIS (mašininis)

Paviršiaus aktyvi medžiaga, duodanti mažai putų	2.
Natrio metasilikatas	50
Natrio karbonatas	5
Skiepyti kopolimerai	5
Natrio sulfatas	iki 100

PLOVIKLIS

Paviršiaus aktyvi medžiaga, duodanti mažai putų	10
Skiepyti kopolimerai	5
Izoproponolis	10
Kumosulfatas	2
Vanduo	iki 100

INDŲ PLOVIMO PRIEMONĖ (plaunant rankomis)

Parafino sulfatas, Na-druska	20
Riebalų eilės spirito etersulfonatas, Na-druska	5
Betainas	3
Skiepyti kopolimerai	2
Vanduo	iki 100

5 UNIVERSALUS VALIKLIS

Parafino sulfatas, Na-druska	5
Riebalų eilės spirito etoksilatas	5
Izopropanolis	5
Skiepyti kopolimerai	1-3
Vanduo	iki 100

- Išradimą atitinkantys polimerai tinkamai naudojami kaip pagalbinė priemonė tekstilėje medžiagų sodrinimui. Virinant arba apdirbant šarme medvilnę, jie suriša vandens kietintojo katijonus ir disperguoja medvilnėje esančias priemaišas arba kitus užteršimus ir tokiu būdu pagerina paviršiaus aktyvių medžiagų veikimą. Išradimą atitinkantys polimerizatai, balinant su vandenilio peroksidu, naudojami kaip stabilizatoriai, vartojant papildomai stabilizuotus silikatus, nesusidaro silikatų nuosėdos.

- Išradimą atitinkantys polimerizatai taip pat kaip pagalbinė priemonė yra tinkamai vartojami skalbimo ir dažymo tirpaluose, dirbant nepertraukiamu ir pertraukiamu būdu, kur nefiksuoti (nesurišti) dažai yra pašalinami ir pasiekiamas geras nudažymo atsparumas skalbimui, vandeniui ir trinčiai. Poliesterinio pluošto

atveju dėl disperguojančio polimerų veikimo papildomai pasiekiamas savaime ištirpstančių ir dažymo procesui trukdančių oligomerinių sudedamųjų dalių atskyrimas.

5 Išradimą atitinkantys polimerizatai pluošto dažyme skatina reakcingų ir tiesioginių dažų tirpumą ir pagerina tolygų dažų pasiskirstymą ant pluošto, ypač, kada dažymo tirpale būna dideli druskų kiekiai. Jie gali būti naudingai vartojami kaip priemonė paruošiant dažus kubiniam dažymui arba kaip
10 dispergatoriai pigmentacijos voniose. Dažant sieros dažais, jie skatina dažų pasiskirstymą ir neleidžia susidaryti bronziniam atspalviui.

Dažant sintetinius pluoštus, išradimą atitinkantys
15 polimerizatai trukdo algomerų susidarymui iš dispersinių dažų, tokiu būdu išvengiama nusėdimas siūlų vijose (špūlėse).

Plaunant po atsparaus dažymo ir dažymo spausdinimo
20 būdu, išradimą atitinkantys polimerizatai suriša neužfiksuotas dažų daleles ir jų buvimą tirpale stipriai sumažina. Dėl padidintos dažų difuzijos per tirpalą, polimerizatų dėka pasiekiamas optimalus nesurištų dažų pašalinimas, sutaupant vandenį ir
25 energiją.

Išradimą atitinkantys produktai yra veiksmingas polifosfatų pakaitalas naftolinio dažymo procese, plaunant po reakcingo dažymo spausdinimo būdu
30 neiškrenta kalcio alginatas.

Išradimą atitinkančių polimerizatų disperguojantis veikimas ir kompleksų sudarymas pasireiškia be sunkiųjų metalų remobilizavimosi tiek iš dažų chromoforų
35 (reagentų ir metalų kompleksai su dažais), tiek iš vandenyje netirpių, natūralių arba techniškai sąlygotų nuosėdų.

Praktikoje polimerizatu kiekius, lyginant su įprastinėmis priemonėmis, tokiomis kaip poliakrilatai galima sumažinti 3-5 kartus.

- 5 Išradimą atitinkančius polimerizatus galima naudoti kombinacijose su paviršiaus aktyviomis medžiagomis, ypač su anijoninėmis, rūgščioje terpėje naudoti kombinacijoje su kompleksinančiomis organinėmis rūgštimis, tokiomis kaip citrinos, pieno, glikono, fosfono ir paviršiaus aktyviomis medžiagomis, ypač anijoninėmis.

- Šitokios kombinacijos naudingos įprastinėse daugiapakopinėse ir atskirose paruošimo proceso voniose, pvz.:
15 daug balasto turinčios medvilnės arba medvilnės pūkų voniose. Rūgšti pakopinė, ekstrakcija, chloritinis balinimas, virinimas ir H_2O_2 -balinimas atliekamas tokiu būdu, kad paruošiamasis apdirbimas galimas tik tai besikeičiančios sudėties vonioje, esant joje išradimą atitinkantiems polimerizatams.

- Šie išradimą atitinkantys gamybos būdai gali būti panaudojami nepertraukiamuose procesuose. Paminėti gamybos būdai trukdo nepageidaujamų organinių halogeninių junginių susidarymui ir aplinkos teršimui.

- Polimerizatai tinka kaip vandens priedai vandens kietumui jautraus pluošto šlichtinimui (poliesterinis šlichtinimas).

- 30 Odų apdirbime išradimą atitinkantys polimerizatai pagerina chrominiame rauginime chromo patekimą į odą, sekančiame rauginime - odą užpildančias ir minkštinančias savybes.

- 35 Remiantis disperguojančiomis ir sunkiuosius metalus kompleksinančiomis, bet neremobilizuojančiomis savybėmis

mis, išradimą atitinkantys polimerizatai taip pat naudingai vartojami popieriaus gamyboje, pvz.: pigmentų ir užpildų dispergavimui, tokių kaip koalinas, kalcio karbonatas, baltas satinas, talkas, titano oksidas, 5 aliuminio hidroksidas ir bario sulfatas taip pat dažams, turintiems užpildų ir pigmentų suspensiją ir dažams su dideliu stambiadispersinių priemaišų kiekiu ir ilgu saugojimo laiku, gauti. Išradimą atitinkantys polimerizatai gali būti naudojami kombinacijose su 10 kitomis pagalbinėmis priemonėmis.

Dėl didelio išradimą atitinkančių polimerizatų efektyvumo, jų vartojamos koncentracijos yra mažos, tačiau rodo gerą biologinį suardomumą. Šie produktai turi 15 didelį ekologinį pareikalavimą.

Sekančiuose pavyzdžiuose ir palyginamuose pavyzdžiuose pateiktos polimerizacijos reakcijos buvo atliekamos 2- 20 jų litrų talpos reakcijos kolboje su maišymu, grįžtamu šaldytuvu, termometru ir dozavimo įrengimu skysčiams ir dujoms.

Pavyzdžiai 1-7

25 Akrilo rūgšties, cukraus, natrio metalilsulfonato, kito komonomero ir vandens mišinys reaktoriuje neutralizuojamas su 50%-nio natrio šarmo tirpalu, atšaldomas iki 25°C ir pridedama 10-tyje ml vandens ištirpinto 8,8g merkaptoetanolio ir 0,02g geležies(II)sulfato, o 30 taip pat 3g 35%-nio vandenilio peroksido. Kada dėl polimerizacijos reakcijos atsirandanti temperatūra reaktoriuje pakyla aukščiau 75°C ir pasiekia aukštesnę maksimalią temperatūrą, tada vėl aušinama iki 75°C. Kada temperatūra būna žemiau 75°C ir kai pasiekiamas 35 temperatūros maksimumas neviršija 75°C, tada pašildoma iki 75° C. Po to į reaktorių pridedama 2g hidroksilamoniochlorido, ištirpinto 15,7g vandens, ir 14,3g 35%-

nio vandenilio peroksido ir laukiame naujo temperatūros pakilimo. Dėl egzoterminės reakcijos temperatūra pakyla iki 95°C ir palaikoma 2 valandas, tada atšaldoma ir prie 40-45°C su 50%-nio natrio šarmu neutralizuojama.

- 5 Polimerizatas yra skaidrus, rudas. Žinios apie reikalingus pradinių medžiagų kiekius ir gautus polimerizatus pateikiamos lentelėje 1.

10

15

20

25

30

35

Lentelė 1

Pav yz dys	Akril p rūg- štis	Cukraus komponentai	Na-meta- lil-sul- fonatas	Komono- meras	Kiekiai (g)			Vanduo	Klampu- mas, mPas	Stambiadis- per. priemaiš. (%)	pH- reikšmė
					Natrio šarmas Pradžiai+pa- baiga						
1	140	108,9 sacharozė	72,6	-	36+114,7	474	20	39,1	8,4		
2	112	145,2	72,6	-	28,8+81	506	31	38,3	5,9		
3	212	150	-	150 AMPS*	54,6+173,9	205	1200	51,1	7,3		
4	126	108,9	90,8	-	32,4+103,3	485	34	37,8	7,2		
5	168	72,6	72,6	-	43,2+137,7	452	72	39,5	8,4		
6	238	36,3	18,1	-	61,2+195	397	200	39,4	8,0		
7	154	108,9	54,5	-	39,6+126,2	463	40	37,9	7,3		
8	212	150	75	-	- +228,4	288	780	52,0	6,5		
9	140	109	54,5	18,3 MPEG 1000- MA**	36+114,7	441	56	37,7	6,6		
10	140	109	36,3	36,3 AAEO- 20***	36+114,7	478	68	37,4	6,6		
11	140	109	36,3	36,3 AAEO- 10****	36+114,7	478	48	37,9	6,4		

* - akrilamidometilpropansulfoninės rūgšties natrio druskos 50%-is tirpalas

** - metoksi(polietilenglikol)metakrilatas, molinė masė 1068

*** - alilalkoholetoksilatas su 20 M etileno oksido

**** - alilalkoholetoksilatas su 10 M etileno oksido

Pavyzdys 8

- 5 Polimerizacijos eiga tokia pati kaip ir pavyzdžiuose 1-7, tik su pakeitimu, kad pradžioje dalinė neutralizacija neatliekama ir polimerizacija vykdoma rūgščioje terpėje.
- 10 Pavyzdžiai 9-11
Polimerizacijos eiga tokia pati kaip ir pavyzdžiuose 1-8, tačiau čia dedamas merkptoetanolio kiekis yra tik 4,4g. Rezultatai pateikiami lentelėje 1.
- 15 Pavyzdys 12
Polimerizacijos reaktoriuje sumaišoma 224g akrilo rūgšties su 381,6g vandens ir su 64g 45%-nio natrio šarmo tirpalo dalinai neutralizuojama. Į šį tirpalą maišant sudedama 36,3g sacharozės ir 36,3g natrio
- 20 metalilsulfonato. Po to pridedama 10-tyje g vandens ištirpinto 8,8g merkptoetanolio ir 0,02g geležies(II)sulfato ir dar 3 g 35%-nio vandenilio peroksido. Temperatūra pakyla nuo 25 iki 101°C ir vėl krenta, kai sumažėja iki 75°C, pridedama 15-koje g
- 25 vandens ištirpinto 2g hidroksilamoniochlorido ir 14,3g 35%-nio vandenilio peroksido, dėl ko temperatūra pakyla iki 79°C. Tuomet pašildoma iki 95°C ir išlaikoma 2 valandas. Po to įpilama tik 15g 35%-nio vandenilio peroksido ir temperatūra nukrenta iki 70°C. Gautas
- 30 tirpalas neutralizuojamas su 204g 45%-nio natrio šarmo tirpalo ir dar 30 min. polimerizuojama esant 70°C. Baigtas polimerizatas yra šviesiai geltonas ir skaidrus, sausos medžiagos kiekis - 41,1%, klampumas - 80 mPas ir pH reikšmė - 6,6. Molekulinio svorio
- 35 svorinis vidurkis (M_n) - 1412, vidutinis molekulinis svoris (M_w) - 4939. Akrilo rūgšties liekana - 0,006%, o natrio metalilsulfonato - 0,143%.

Pavyzdys 13

82,2g akrilo rūgšties praskiedžiama su 414,8g vandens ir sumaišoma su 21,1g 50%-nio natrio šarmo tirpalo, 58,1g natrio metalilsulfonato, 116,2g sacharozės ir 205,4g 40%-nio akrilamido vandeninio tirpalo. Dar pridėjus 8,8g merkaptetoetanolio, 0,02g geležies (II)sulfato ištirpinto 10g vandens ir 3g 35%-nio vandenilio peroksido temperatūra pakyla nuo 25 iki 70°C. Dabar įdedama 2g hidroksilamoniochlorido ištirpinto 15g vandens ir 14,3g 35%-nio vandenilio peroksido, dėl ko temperatūra pakyla iki 79°C, po to temperatūra pakeliama iki 95°C ir išlaikoma 2 valandas. Tada atšaldoma iki 45°C ir su 67,3g 50%-nio natrio šarmo neutralizuojama. Polimerizatas yra tamsiai rudas ir skaidrus, sausos medžiagos kiekis - 36,8%, klampumas - 35 mPas ir pH reikšmė - 7,0.

Pavyzdys 14

Sumaišoma 192,8g akrilo rūgšties, 272,6g vandens, 55,1g 45%-nio natrio šarmo, 100g natrio metalilsulfonato ir 150g sacharozės. Į gautą mišinį prie 25°C įdedama 8,8g merkaptetoetanolio ir 0,02g geležies(II)sulfato, ištirpintų 10g vandens ir 3g 35%-nio vandenilio peroksido. Po šio pridėjimo temperatūra pakyla iki 91°C ir vėl krenta žemyn. Kada temperatūra nukrenta iki 72°C pridedama 2g hidroksilamoniochlorido, ištirpinto 15g vandens, ir 14,3g 35%-nio vandenilio peroksido, dėl ko temperatūra pakyla iki 93°C. Dar kartą įdedama 2g hidroksilamoniochlorido, ištirpinto 15g vandens, ir 14,3g 35%-nio vandenilio peroksido ir 95°C temperatūroje išlaikoma 2 valandas. Polimerizatas yra skaidrus, tamsiai rudas, pH reikšmė 6,3, klampumas - 530 mPas ir sausos medžiagos kiekis - 51,2%. Molekulinio svorio svorinis vidurkis (Mn) - 841, vidutinis molekulinis svoris - (Mw) - 2554. Akrilo

rūgšties liekana - 0,002%, natriometalilsulfonato - 0,77%.

Pavyzdys 15

5

30%-nis mišinys iš 212,1g akrilo rūgšties, 150g sacharozės, 75g natrio metalilsulfonato, 287,7g vandens ir 54,6g 50%-nio natrio šarmo sudedama į reaktorių ir esant 21°C temperatūrai pridedama 2,6g merkaptetoetanolio, 10 0,9g 35%-nio vandenilio peroksido ir 0,02g geležies (II)sulfonato, ištirpintų 8,6g vandens, po to temperatūra pakyla iki 86°C. Dabar pridedama 6,2g merkaptetoetanolio ir 0,02g geležies(II)sulfato, ištirpintų 8,6g vandens, ir vienos valandos bėgyje 15 sudozuojama aukščiau nurodyto monomerų mišinio liekana taip pat tirpalas, gautas ištirpinus 1,4g-se vandens 2,1g 35%-nio vandenilio peroksido. Temperatūra palaikoma 85°C. Pabaigus dozuoti pridedama 14,3g 35%-nio vandenilio peroksido. Temperatūra pakyla iki 97°C 20 ir vėl krenta žemyn. Nukritus temperatūrai iki 85°C pridedama 2g hidroksilamoniochlorido, ištirpinto 8,5g vandens. 85°C temperatūra palaikoma 2 valandas. Po to atšaldoma iki 40°C ir neutralizuojama su 173,8g 50%-nio natrio šarmo. Polimerizatas yra tamsiai rudas ir 25 skaidrus, sausos medžiagos kiekis - 52,8%, pH reikšmė 6,7 ir klampumas - 1040 mPas. Mn - 1755, Mw - 6773. Akrilo rūgšties liekana - 0,01%, o natrio metalilsulfonato - 0,32%.

30 Pavyzdys 16

212,1g akrilo rūgšties sumaišoma su 281,3g vandens, 54,6g 50%-nio natrio šarmo, 75g natrio metalilsulfonato ir 150g sacharozės ir esant 25°C temperatūrai pridedama 35 8,8g merkaptetoetanolio, 0,02g geležies(II)sulfato, ištirpinto 10g vandens, ir 3g 35%-nio vandenilio peroksido. Temperatūra pakyla iki 101°C ir po to krenta

žemyn. Esant 80°C pridedama 2g hidrokilamoniochlorido, ištirpinto 8,6g vandens, ir 5g natrio persulfato, ištirpinto 15,0g vandens, po to 70 min. laikoma 85°C temperatūra. Po ataušinimo iki 40°C neutralizuojama su 173,8g 50%-nio natrio šarmo. Polimerizatas yra skaidrus, geltonas, sausos medžiagos kiekis 51,5%, klampumas - 360 mPas, pH reikšmė 6,5.

Pavyzdys 17

10

212,1g akrilo rūgšties sumaišoma su 2,5g trietilamino, 281,3g vandens, 54,6g 50%-nio natrio šarmo, 75g metalilsulfonato ir 150g sacharozės, nustatius mišinio temperatūrą 20°C pridedama 0,02g geležies(II)sulfato, ištirpinto 10g vandens, ir 3g 35%-nio vandenilio peroksido. Lengvai šildant 90 minučių laikotarpyje temperatūra pakeliama iki 102°C. Po to atšaldoma iki 75°C, pridedama 2g hidrokilamoniochlorido, ištirpinto 15g vandens, ir 14,3g 35%-nio vandenilio peroksido ir maišoma 1 valandą 95°C temperatūroje. Po to atšaldoma iki 40°C ir neutralizuojama su 174g 50%-nio natrio šarmo. Polimerizatas yra skaidrus, rudas, sausos medžiagos kiekis - 52,3%, klampumas - 1900 mPas, pH reikšmė 7,6. Mn - 2558, Mw - 8467.

25

Pavyzdys 18

Sumaišoma 74,7g akrilo rūgšties, 26,4g natrio metalilsulfonato, 150g sacharozės, 186,6g vandens ir 43,4g natrio hidrooksido ir ištirpinus supilama į reaktorių ir šildoma iki virimo. Tada 5 valandų laikotarpyje sudozuojama tirpalas, susidedantis iš 50g vandens, 137,4g akrilo rūgšties ir 48,6g natrio metalilsulfonato ir taip pat 6 valandų laikotarpyje sudozuojama 80g 30%-nio vandenilio peroksido ir 96g 25%-nio vandeninio natrio persulfato tirpalo. Baigus dozavimą, dar vieną valandą maišoma, tada ataušinama

iki 40°C ir su 166,9g 50%-nio natrio šarmo neutralizuojama. Polimerizatas yra bespalvis ir skaidrus, sausos medžiagos kiekis - 52%, klampumas - 820 mPas, Mn - 2014, Mw - 5135. Akrilo rūgšties liekana - 0,002%, natrio metalilsulfonato - 0,025%.

Pavyzdys 19

10 Sumaisoma 190,8g akrilo rūgšties, 261,0g vandens, 49,0g 50%-nio natrio šarmo, 150g sacharozės, 75g natrio metalilsulfonato ir 21,2g vinilacetato ir viską ištirpinus supilama į reaktorių. Pridėjus 8,8g merkaptetoetanolio, 0,02g geležies(II)sulfato ištirpinto

15 10g vandens, ir 3g 35%-nio vandenilio peroksido temperatūra pakyla nuo 23 iki 88°C ir vėl krenta žemyn. Esant 75°C pridedama 2g hidroksilamoniochlorido, ištirpinto 15g vandens ir 14,3g 35%-nio vandenilio peroksido. Temperatūra greitai pakyla iki 90°C ir

20 šildymo vonios pagalba 86°C temperatūra išlaikoma vieną valandą. Dabar įdedama vandens atskyrejas, kad nesureagavusį vinilo acetatą būtų galima nudestiliuoti. Tokiu būdu vienos valandos laikotarpyje atskiriama 5g vinilo acetato ir 31,7g vandens, temperatūra

25 reaktoriuje pakyla iki 99°C. Po to atšaldoma ir su 50%-niu natrio šarmu neutralizuojama. Polimerizatas yra skaidrus, tamsiai rudas, sausos medžiagos kiekis - 51%.

Palyginamasis pavyzdys 1 (pagal Vokietijos patentą DE

30 37 14 732 C2 pavyzdys 2)

108g akrilo rūgšties neutralizuojama su 300g 20%-nio natrio šarmo. 91g gliukozės ištirpinama 100g vandens ir sumaišoma su 49g 35%-nio vandenilio peroksido tirpalo.

35 100g vandens reakcijos inde pašildoma iki 85°C ir 90 minučių laikotarpyje leidžiama sutekėti akrilo rūgšties

ir gliukozės tirpalams, pH reikšmė palaikoma apie 9,0. Po šio supylimo po 10 minučių temperatūra reakcijos inde staiga pakyla iki 103°C ir polimerizatas nusidažo geltonai. Po to ataušinama. Polimerizacijos tirpalas
5 turi 30,6% stambiadisperinių priemaišų, jo klampumas - 220 mPas. Dėl druskos rūgšties priemaišų polimeras iškrenta lipnių nuosėdų pavidale.

10 Palyginamasis pavyzdys 2 (pagal Vokietijos patentą DE 40 03 172 A1, pavyzdys 21)

243g vandens, 160g sacharozės, 47,9g maleino rūgšties anhidrido, 0,57g fosforo rūgšties ir 2g natrio
15 hidrosulfito sudedama į reaktorių ir azoto sroveje vieną valandą maišoma 80°C temperatūroje. Po to lėtai ipilama 70,5g 50%-nio natrio šarmo ir 5 valandų laikotarpyje, esant 80°C temperatūrai, porcijomis supilama 133,6g akrilo rūgšties, ištirpintos 141,9g
20 vandens, ir 6 valandų laikotarpyje 8,1g 35%-nio vandenilio peroksido, ištirpinto 37,6g vandens, ir atitinkamai 2,85g natrio sulfato, ištirpinto 40g vandens. Po to turinys dar dvi valandas šildomas. Polimerizacijos tirpale yra stambiadiispersinių
25 priemaišų - 37,7%, jo klampumas - 155 mPas.

Palyginamasis pavyzdys 3 (pagal Vokietijos patentą DE 40 03 172 A1 pavyzdys 25)

30 Į reakcijos indą sudedama 290g maltodekstrino MD 14 (dekstrozės-ekvivalento-reikšmė 14, Fa, Avebe), 470g vandens, 4,2 ml 0.1%-nio vandeninio geležies(II)amonio sulfato tirpalo, 101,4g maleino rūgšties anhidrido ir 74,5g natrio hidrooksido ir pakaitinama iki virimo.
35 Pradėjus virti 5 valandų laikotarpyje porcijomis supilamas mišinys, susidedantis iš 120g akrilo rūgšties ir 132,7g 50%-nio vandeninio akrilamidometil-

propansulfoninės rūgšties natrio druskos tirpalo ir 6 valandų laikotarpyje sudedama 80g 30%-nio vandenilio peroksido ir 24g natrio persulfato, ištirpinto 72g vandens, ir mišinys laikomas virimo temperatūroje. Po 5 paskutinės iniciatoriaus porcijos idėjimo šildoma 1 valandą. Tada su 155g 50%-nio natrio šarmo neutralizuojama. Gaunamas drumstas, rudas tirpalas, turintis stambiadiispersinių priemaišų 45,2%, jo klampumas - 560 mPas. 14 10 dienų laikotarpyje iš drumsto tirpalo nusėda nuosėdos.

Palyginamasis pavyzdys 4

I reaktorių sudedama 108,9g sacharozės, 185g vandens, 15 77g maleino rūgšties anhidrido, 2,2g geležies(II)amonio sulfato ir 112,8g 50%-nio natrio šarmo ir šildoma iki virimo. Tirpalui užvirus, 4 val. laikotarpyje sudedama porcijomis tirpalas, susidedantis iš 77g akrilo rūgšties, 54,4g natrio metalilsulfonato ir 94g vandens 20 ir 5 val. laikotarpyje supilamas tirpalas, gautas 66g vandens ištirpinus 34g 35%-nio vandenilio peroksido ir 12g natrio persulfato. Po to dar vieną valandą maišoma, naudojant grižtamą šaldytuvą ir pagaliau neutralizuojama su 93,6g 50%-nio natrio šarmo. Rudas 25 polimerizato tirpalas yra skaidrus, jo klampumas - 74 mPas, stambiadiispersinių priemaišų kiekis - 43,8%. Visos polimerizacijos reakcijos metu buvo stebimas anglies dioksido išskyrimas.

30 Palyginamasis pavyzdys buvo gautas atitinkamai pagal Vokietijos patentą DE 40 03 172 A1, naudojant komonomeru maleino rūgšties anhidridą ir tuo parodoma sąlyginis karboksilo grupių praradimas dėl CO₂ atskyrimo ir didelis sugebėjimo surišti kalci sumažėjimas 35 (lentelė 4), lyginant su išradimą atitinkančiais polimerizatais, gautais pagal 7 pavyzdį. Palyginamasis pavyzdys 4 skiriasi nuo pavyzdžio 7 vien tik tuo, kad

jame 50%-nė akrilo rūgštis pakeista maleino rūgšties anhidridu.

Palyginamasis pavyzdys 5

5

Reaktoriuje sumaišoma 154g akrilo rūgšties, 444g vandens, 54,5g natrio metalilsulfonato, 113,7g maltodekstrino (DE reikšmė 20) ir 39,6g 50%-nio natrio šarmo ir, esant 28°C temperatūrai, įpilama 4,4g merkaptoetanolio ir 0.02g geležies(II)sulfato, ištirpintų 8,6g vandens ir 3g 35%-nio vandenilio peroksido, ištirpinto 1,4g vandens. Temperatūra pakyla iki 62°C. Dabar pridedama 2g hidroksilamoni⁰Chlorido, ištirpinto 8,6g vandens ir 14,3g 35%-nio vandenilio peroksido, ištirpinto 7g vandens. Temperatūra dar kartą pakyla, pasiekdama maksimumą prie 75°C. Šildymo vonios pagalba temperatūra pakeliama iki 95°C ir palaikoma 2 val. Po to atšaldoma iki 30°C ir su 126,2g 50%-nio natrio šarmo tirpalo neutralizuojama, o su 13,7g vandens nustatomas stambiadiispersinių priemaišų kiekis, kuris lygus 36,5%. Polimerizatas yra drumstas, rudas, jo klampumas - 90 mPas. Drumstumas mažiau negu per dieną nusėda į nuosėdas.

25 Palyginamasis pavyzdys 5 atliekamas remiantis septintuoju pavyzdžiu, tik čia cukraus komponentas pakeistas krakmolo dariniu (maltodekstrinu). Tuo parodoma, kad naudojant didelį molekulinio svorio polisacharidus gaunami drumsti tirpalai ir
30 polimerizatai yra nevienalyčiai.

Atsparumo kietam vandeniui nustatymas

I tiriamąjį vandenį 33,6° dH (grynas kalcio kietumas)
35 įdedama nustatytas 10%-nio kopolimero tirpalo kiekis, 5 minutes ant kaitinimo plytelės virinama ir po to optiškai įvertinama skaidrumas, opalescencija ir

drumstumas. Keičiant skiepyto kopolimero kieki, nustatoma produkto koncentracija gramais (sausos medžiagos) litrui kieto vandens, kuriai esant bandyme drumstumas/opalescencija pirmą kartą gaunamas skaidrus tirpalas.

Rezultatai aiškiai rodo, kad su išradimą atitinkančiais kopolimerais galima pasiekti efektyvų nuovirų arba kitų panašių vandens kietumą sukeliančių dalelių nusėdimo pašalinimą.

Lentelė 2

Produktas Pavyzdys	Atsparumas kietam vandeniui, skaidrus (g, sausos medžiagos/l)
4	1,5
8	2,0
9	0,5
12	2,0
13	>1,0
16	2,5
Palyg. pavyzdys 1	>3,0
Palyg. pavyzdys 2	3,0

15 Dispergavimo tyrimai

Tam, kad parodyti disperguojanti išradimą atitinkančių kopolimerų veikimą pigmentams, talkas (Finntalc C10, Fa. OMYA) vandeniniame skiepyto kopolimero tirpale, esant pH reikšmei 12,0, maišomas su pigmentu, kurio kiekis buvo didinamas iki 65%. Kartu matuojamas tirpalo klampumas tuoj po tirpalo paruošimo ir po 7 dienų ir įvertinamas sumaišymas (1 ->6). Kaip standartas paimta kombinacijos iš POLYSALZ-S/LUMITEN-P-T (Fa.BASF AG).

25 Dispergatoriaus kiekis sudaro 0,2 %/sausam pigmentui arba POLYSALZ-S/LUMITEN-P-T atveju atitinkamai pagal gamintojo rekomendaciją 0,15/1% sausam pigmentui.

Lentelė 3

Skysta masė-klampumas (mPas, Brookf., 100 aps/min.)				Sumaišymas
Laikymo trukmė Dispergatorius	tuoj pat	po 7 dienių	po 14 dienių	1: labai gerai 6: labai blogai
Pavyzdys 1	262	261	280	3 -4
Pavyzdys 3 LUMITEN P-T	290	455	-	3
+ POLYSALZ S	280	340	358	3

Sugebėjimo surišti kalci nustatymas

5

Sugebėjimas surišti kalci nustatomas pagal taip vadinamą Hampshire-testą, kur polimeras, esant karbonato jonams, titruojamas kalcio acetato tirpalu. Galutinė titravimo reikšmė paskaičiuojama mg CaCO_3/g polimero.

10

Nustatymo eiga: 1g komplekso sudarytojo ištirpinama 50 ml dist. vandens, neutralizuojama su natrio šarmu, pridėjama 10 ml 2%-nio natrio karbonato tirpalo, praskiedžiama iki 100 ml ir nustatoma pH reikšmė 11,0. Titruojama su 0,25 M kalcio acetato tirpalu iki ilgesnio aiškaus drumstumo/nuosėdų atsiradimo. Prieš drumstumo atsiradimą stebima silpna tirpalo opalescencija, perėjimas priklausomai nuo komplekso sudarytojo yra siauras arba platus. Kai kurie išradimą atitinkantys polimerizatai turi labai stiprias kompleksinimo savybes, todėl po opalescencijos tolimesnio tirpalo drumstumo neatsiranda.

20

25

Lentelė 4

Produktas Pavyzdžio Nr.	Sugebėjimas surišti kalci (mg CaCO_3 /g. polimero)
1	1898
2	990,
3	Silpna opalescencija, drumstumo/nuosėdų nėra
4	2104
5	2148
7	1642
8	2061
9	silpna opalesc., drumstumo/nuosėdų nėra
10	1931
11	2972
12	1169
13	> 3000
14	2216
15	1450
16	1490
18	2172
Palyg. pavyzdys 1	299
Palyg. pavyzdys 2	697
Palyg. pavyzdys 4	497

- 5 Išradimą atitinkantys polimerizatai turi labai dideles reikšmes sugebėjimui surišti kalci. Naudojant maleino rūgšties anhidridą (palyginamieji pavyzdžiai 2 ir 4) arba kada monomeras savo sudėtyje turi nepakankamai sulfoninės rūgšties grupių (palyginamasis pavyzdys 1) gaunami polimerizatai su blogesniu sugebėjimu surišti kalci.
- 10

Biologinis suardomumas

- 15 Biologinį suardomumą galima nustatyti įvairiais metodais. ZahnWellens-testas tiria pvz.: anglies

sumažėjimą tiriamajame tirpale, kuriame yra valymo šlamos. Čia anglies kiekis gali mažėti tiek dėl biologinio suardomumo, tiek dėl adsorbcijos ant valymo šlamo. Galima nevienareikšmė rezultatų interpretacija.

5

Biologinio suardomumo įvertinimui buvo paimtas modifikuotas MITI-testas (OECD Guideline (pagrindinė linija) 301 for Testing Chemicals), pagal kurį suardymo metu išmatuojamas sunaudoto deguonies kiekis.

10

Įvertinimo paklaida, dėl adsorbcijos ant valymo šlamo problematiškumo, nepaaiškinama. Skiepytas kopolimeras, pagamintas pagal pavyzdį Nr. 7, pagal aukščiaus nurodytą MITI-testą, po 28 dienų rodė biologinį suardomumą 78,5% biologinis deguonies sunaudojimas/

15

/cheminis deguonies sunaudojimas. Toks rezultatas rodo gerą biologinį suardomumą.

Lentelė 5

Laikas (dienos)	Biologinis suardomumas, % (biologinis deguonies sunaudojimas/cheminis deguonies sunaudojimas)
0	0
7	0
14	46,5
21	61,0
28	78,5

20

Kaip tolimesnis suardomumo testas buvo paimtas modifikuotas STURM-testas atitinkantis EG-Richtlinie (nukreipimo linija) 84/449/EEC C5 ir OECD Guideline (pagrindinė linija) No 301 B. Čia buvo tirtas biologinis polimero, pagaminto pagal 20 pavyzdį, suardomumas pagal anglies dioksido susidarymą 28-nerių dienų laikotarpyje ir nustatyta jo reikšmė - 89%.

25

Laikas	Biologinis suardomumas, % (biologinis deguonies sunaudojimas/cheminis deguonies sunaudojimas)
30 min.	1
3	18
7	34
12	51
18	76
21	77
26	91
28	89

Pavyzdys 20

Čia kartojamas pavyzdys 9 su pakeitimu, kad vartojama
 5 36,3g metoksipolietilenglikolio metakrilato ir 36,3g
 natrio metalilsulfonato. Polimerizatas yra 36,3% sausos
 medžiagos, pH reikšmė - 6,3, klampumas - 80 mPas. Mn -
 2009, Mw - 7170.

10

Pavyzdys 21

I tirpalą gautą sumaišius 154g akrilo rūgšties, 39,6g
 15 50%-nio natrio šarmo, 108,9g 50%-nio vandeninio natrio
 sulfatoetilmetacilato tirpalo, 136,1g gliukozės ir 372g
 vandens, esant 25°C temperatūrai, įdedama 8,83g
 merkaptioetanolio, 0,02g geležies(II)sulfato, ištirpinto
 10g vandens, ir 3g 35%-nio vandenilio peroksido,
 20 ištirpinto 5g vandens. Temperatūra per 9 minutes pakyla
 iki 80°C, tada įdedama 2g hidroksilaminhidrochlorido,
 ištirpinto 10g vandens, ir 14,3g 35%-nio vandenilio
 peroksido, ištirpinto 10g vandens. Po to pašildoma iki
 95°C ir ši temperatūra išlaikoma 2 valandas. Ataušus
 25 neutralizuojama su 126,2g 50%-nio natrio šarmo.
 Polimerizate yra 36,1% sausos medžiagos, pH reikšmė -
 5,5, Mn - 1684, Mw - 6800.

Pavyzdys 22

Čia kartojamas pavyzdys 3 su pakeitimu, kad vietoj AMPS naudojama ekvivalentinis svorio kiekis vinilfosfono rūgšties. Polimerizacijos eiga pradžioje yra truputį suletėjusi, tačiau trumpai pašildžius, reakcija tampa aiškiai egzoterminė. Polimerizate sausos medžiagos kiekis 52,0%, klampumas 960 mPas, pH reikšmė 5,4.

10 Pavyzdys 23

Polimeras gaunamas atitinkamai pavyzdžių 1-8 vykdymo eigai, iš sekančių monomerų sudėtinių dalių:

15 Pagrindiniai komponentai:

61,6g akrilo rūgšties, 43,6g
hidroksietilglikozido, 21,8g Na-metilsulfonato,
170,5g vandens ir 15,6g 50%-nio natrio šarmo.

20 Iniciavimas:

3,5g merkaptoetanolio, 8mg geležies(II)sulfonato,
ištirpintų 8g vandens, 1,2g vandenilio peroksido
(35%) taip pat 0,8g hidroksilaminhidrochlorido,
ištirpinto 8g vandens, ir 5,7g 35%-nio vandenilio
25 peroksido, ištirpinto 7g vandens.

Neutralizacija:

50,5g 50%-nio natrio šarmo

30 Polimerate sausos medžiagos kiekis - 34,9%, pH reikšmė
7,0, klampumas - 37,5 mPas. Sugebėjimas surišti kalci
pagal Hampshire sudaro 1369 mgCaCO₃/g polimero sausos
medžiagos.

Pavyzdys 24

5 Pavyzdžio 3 paruošime vietoje ten vartoto AMPS-monomero naudojama 187,5g 40%-nio aliliminodiesrūgšties natrio druskos tirpalas. Polimerizatę sausos medžiagos kiekis - 53,0%, klampumas - 1210 mPas. Atsparumas vandens kietumui - 2,0g polimero sausos medžiagos/l.

Pavyzdys 25

10

192,8g akrilo rūgšties praskiedžiama su 276,7g vandens sumaišoma su 49,6g 50%-nio natrio šarmo, 150,0g sacharozės, 75,0g natrio metalilsulfonato ir 25g metoksipolietilenglikolmetakrilato (17 Mol EO). Po to 15 pridėjus 20 mg geležies(II)sulfato, ištirpinto 10g vandens, ir 4,4g merkptoetanolio polimerizacijos reakcija inicijuojama su 3,0g 35%-nio vandenilio peroksido, ištirpinto 10g vandens. Pasiekus 20 temperatūros maksimumą 87°C, pridedamas gautas tirpalas, ištirpinus 40g vandens 4,5g natrio persulfato, ir dvi valandas, esant temperatūrai 95°C, maišoma. Po to atšaldoma ir su 158,0g 50%-nio natrio šarmo tirpalo neutralizuojama. Polimerizate sauso medžiagos kiekis sudaro 50,0%, $M_n - 1,8 \cdot 10^3$, $M_w - 6 \cdot 10^3$, 25 atsparumas kietam vandeniui - 1,5g polimero sausos medžiagos/l.

Pagal 25 pavyzdį galima gauti polimerizatą, kada 30 naudojami natrio metalilsulfonato ir metoksipolietilenglikolio (17 Mol EO) kiekiai sudaro 50g. Produkte sausos medžiagos kiekis - 50%, titravimo būdu nustatant sugebėjimą surišti kalci tirpalas tampa drumstas, bet nuosėdos neiškrenta. Atsparumas kietam vandeniui - 1,5g polimero sausos medžiagos/l.

35

Pavyzdys 26

Plovimas dažymo procese

- 5 Čia bus aprašoma išradimą atitinkančių polimerizatu naudojimas, pvz.: pertraukiamame plovime po medvilnės audinių reakcingo dažymo. Pirmiausia supilama dažymo tirpalas ir:
- 10 1. skalaujama 10 minučių 60°C temperatūroje,
2. šviežios sudėties vonioje skalaujama 10 minučių 90°C temperatūroje,
3. paliekama 10 minučių 90-95°C temperatūroje su polimerizatu, pagamintu pagal 9 pavyzdį, kurio
15 koncentracija tirpale 1 g/l,
4. plaunama 10-15 minučių 45°C temperatūroje.

- Medvilnės audinys yra intensyviai nudažomas, plaunant spalva nepereina į nudažytas vietas, atsparus
20 skalbimui.

- Aukščiau pateikti laikas, temperatūra ir eilės tvarka yra atitinkantys pavyzdį. Išradimą atitinkančių polimerizatu priedai gali būti naudojami ir esant
25 kitoms plovimo būdo sąlygoms.

Pavyzdys 27

- Dispergavimo priemonės elgimasis stipriai šarminiuose
30 plovimo tirpaluose

- Tiriamasis tirpalas (500 ml), susidedantis iš vandens su 24 °dH, 10 g/l NaOH ir išradimą atitinkančio polimerizato, pakaitinamas iki virimo temperatūros ir
35 15 minučių virinama, po to ataušinama. Plovimo tirpalo trūkumas išlyginamas pridedant vandens su 20 °dH.

6 lentelėje pateikiama tirpalų priklausomybė nuo priedo kiekio palyginant su prekybiniais produktais I, II ir III:

5 Lentelė 6

Priedo kiekis	0,5 g/l	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Produktas				
Produktas I	koaguliatas	koaguliatas	koaguliatas	skaidrus
Produktas II	"	"	opalesc./ /drumst.	"
Produktas III	opalesc./ /drumst.	skaidrus	skaidrus	"
Polimerizatas, pagal 25 pav.	"	"	opalesc./ skaidrus	"

10 Skaidrūs tirpalai gaunami, esant priedų kiekiams: 3 g/l - I; 2g/l - II; 1g/l - III ir 1g/l - polimerizato, gauto pagal 25 pavyzdį.

Pavyzdys 28

15 Neapdirbtos medvilnės apvijos, esant vonios moduliui 1:10, su 5 ml acto rūgšties 30 minučių virinama. 200 ml tirpalo atšaldoma iki 60°C ir sumaišoma su:

0,5 g/l, 1,0 g/l ir 2,0 g/l polimerizato, pagaminto pagal 25 pav.

20 0,05 g/l indantreno mėlynojo (BC Coll)

20,0 ml/l NaOH 50%

5,0 g/l konc. hidrosulfito

Išlaikius 15 minučių 60°C temperatūroje, tirpalas filtruojamas per filtrą su mėlyna juoste.

25.

Polimerizatai gerai disperguoja ir naudojamų koncentracijų ribose apsaugo nuo koagulių iškritimo į nuosėdas.

5 Pavyzdys 29

- 10 Juodai dažyta PES-pluošto masė, esant vonios moduliui 1:20, apdorojama 20 minučių laikotarpyje 70-80°C temperatūroje tirpale, susidedančiame iš 1 g/l polimerizato, pagaminto pagal 25 pavyzdį, ir 1 g/l SOLOPOL DP (riebalinių aminių etoksilatas, prekybinis firmos ženklas Chemische Fabrik Stochausen GmbH, Krefeld). Po to pluošto masė karšta ir šalta skalaujama. Oligomerai, dažų ir pluošto dulkės nuo
- 15 pluošto su norimomis gauti savybėmis pašalinami.

Pavyzdys 30

- 20 5g polimero. pagaminto pagal pavyzdį 16, ištirpinama 500 ml matavimo kolboje distiliuotame vandenyje ir praskiedžiama iki atžymos. Tada kiekvieną kartą pipete imama 10 ml ir pilama į 150 ml cheminę stiklinę ir praskiedžiama su 80 ml distiliuoto vandens.

- 25 Kiekvienam ruošiniui pripilama skirtingus $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tirpalo ml kiekius. Šiuo tikslu naudojamas 48,41 g/l $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tirpalas. Po to su 0,1 N N_2OH arba N HCl tirpalais nustatoma norima pH reikšmė. Tirpalas supilamas į 250 ml apvaliadugnę kolbą ir vieną valandą
- 30 virinama su grižtamu šaldytuvu. Atšalus iki kambario temperatūros, įvertinama.

- 35 Sugebėjimo surišti geležį nustatymui imamas tas koncentracijų eilės ruošinys, kuriame dar nepastebima drumstumo/nuosėdų, o sekančiame ruošinyje drumstumas/nuosėdos jau atsiranda.

Skaičiavimas atliekamas $\text{mgFe}^{3+}/\text{lg}$ produkto sausos medžiagos.

pH	Sugebėjimas surišti geležį $\text{mgFe}^{3+}/\text{g}$ polimero sausos medžiagos
7	600
9	800
11	350

5

Pavyzdys 32

100%-nės medvilnės-medvilnės pūkų, turinčių baltumo laipsnį 29,5 (pagal Elrepho), balinimas atliekamas vonioje, kurios modulis 1:20, sekančių apdirbimo stadijų pagalba:

1. Stadija. Apdirbimas sekančiame balinimo tirpale:

- 1 ml/l HCl konc. (37%)
- 15 2 ml/l mišinio susidedančio iš:
- 42,0 dalių išradimą atitinkančio rūgštaus polimerizato, pagaminto pagal 25 pavyzdį,
 - 10,0 dalių pieno rūgšties,
 - 20 25,0 dalių gliukoninės rūgšties,
 - 4,0 dalių fosfono rūgšties,
 - 14,0 dalių C12 - C18 riebalų eilės alkoholio poliglikoleterio sulfonato ir
 - 5,0 dalių putas mažinančio EO-PO blokpolimerizato
 - 25 30 minučių 25°C temperatūroje.

2. Stadija. A) Apdirbimas balinimo tirpale:

- 10 ml/l NaOH, 50%-nio tirpalo,
- 30 2 g/l Laval S 313 (prekybinis ženklas Chemische Fabrik Stockhausen GmbH)
- 45 minutes 95°C temperatūroje.

B) Apdirbimas balinimo tirpale:

10 ml/l NaOH, 50%-nio tirpalo,
2 g/l mišinio iš pirmos stadijos
45 minutes 95°C temperatūroje.

5

C) Apdirbimas, tirpale:

10 ml/l NaOH, 50%-nio tirpalo,
2 g/l išradimą atitinkančio
polimerizato, pagaminto pagal 25
pavyzdį.

10

45 minutes 95°C temperatūroje.

3. Stadija. Apdirbimas sekančios sudėties tirpale:

3 ml/l mišinio iš pirmos stadijos ir 8
ml/l 35%-nio vandenilio peroksido

15

45 minutes 95°C temperatūroje.

Vandenilio peroksidas pirmiausiai praskiedžiamas
nedideliu vandens ar mišinio iš pirmos stadijos
kiekiu ir po to karštas lėtai supilamas.

20

Balinimo tirpalas paliekamas, o medžiaga, pridėjus 2
ml/l polimerizato, pagaminto pagal 25 pavyzdį, 80°C
temperatūroje išskalaujama.

25

3 balinimo medžiagos pavyzdžiai rodė baltumo laipsnį
68,7; 69,8; 69,7.

Pavyzdys 33 ODŲ APDIRBIMAS

30

Išradimą atitinkančių polimerizatu tinkamumą odų
apdirbimui rodo skeltinės odos, chrominio rauginimo ir
viršutiniams tikslams skirtos odos rauginimo
pavyzdžiai. Chrominiame rauginime odos yra apdorojamos
chromo rūgšties tirpaluose, kad chromas patektų į odos

35

struktūrą. Dėl to gali daug chromo iš vandeninių
apdorojimo tirpalų pereiti į odą. Išradimą atitinkantį
polimerizatą, gautą pagal 7 pavyzdį, panaudojus šiuose

bandymuose buvo gauti geri rezultatai - chromo kiekis odoje žymiai padidėjo.

Lentelė 7

5

Chromo kiekis tirpale po apdirbimo		Chromo oksido kiekis odoje	
prieš	po	prieš	po
polimero kiekis (g/l)		polimero kiekis (%)	
3,51	0,56	2,3	3,3

10 Odos, skirtos viršutiniams tikslams, rauginimo įvertinimo kriterijai yra minkštumas, natūralumas, odos spalva ir storis. Palyginant standartinę rauginimo priemonę, pagamintą akrilamido/akrilo rūgšties pagrindu, su aukščiau minėtu polimerizatu, pagamintu pagal 7 pavyzdį, buvo gauti sekantys rezultatai.

Lentelė 8

15

	Polimeras pagal 7-tą pavyzdį	Prekybinis polimerizatas
Minkštumas	2	3
Odos atsparumas	3	2
Odos spalva	labai šviesi	šviesi
Storis (mm)	1,8-1,9	1,9-2,0

Įvertinimo laipsnių eilė yra 1-6, kur 1 atitinka geriausią įvertinimą.

20

25

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Skiepyti kopolimerai iš monosacharidų, disacharidų ir oligosacharidų, jų reakcijos produktai bei jų dariniai ir monomerų mišinys, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad gaunami radikalinės skiepavimo kopolimerizacijos reakcijos būdu iš sekančios sudėties monomerų mišinių:
- 5
- 10 A) 45-96 sv.% bent vienos nesočios C3 - C10 monokarboninės rūgšties, turinčios vieną dvigubą jungtį, ir/arba jos druskos su vienvalenčiu katijonu arba C3 - C10 monokarboninių rūgščių mišinių ir/arba jų druskų su vienvalenčiais katijonais,
- 15
- B) 4-55 sv.% bent vieno nesotaus sulfoninės rūgšties grupės turinčio su viena dviguba jungtimi monomero, vieno nesotaus sieros rūgšties esterio su viena dviguba jungtimi ir/arba vinilfosfono rūgšties ir/arba jos druskų su vienvalenčiais katijonais,
- 20
- C) 0-30 sv.% bent vieno nesotaus vandenyje tirpaus, turinčio vieną dvigubą jungtį junginio, kurio vienas molis yra modifikuotas su 2-50 M alkileno oksido,
- 25
- D) 0-45 sv.% bent vieno kito vandenyje tirpaus radikaliniu būdu galinčio polimerizuotis monomero,
- 30
- E) 0-30 sv.% kitų vandenyje mažai arba netirpių radikaliniu būdu galinčių polimerizuotis monomerų,
- 35

- 5 kurie sumoje nuo A iki E sudaro 100 sv.%, esant mono-, di- ir oligosacharidams, jų reakcijų produktams bei jų dariniams arba jų mišiniams, kur šių sacharidų komponentų kiekis bendrame mišinyje sudaro 5-60 sv.%.
- 10 2. Skiepyti kopolimerai pagal 1 punktą, b e s i s k i-
r i a n t y s tuo, kad jie, kaip A grupės monomerai, savo sudėtyje turi akrilo ir/arba metakrilo rūgštis, jų šarmines amonio- ir/arba amino druskas.
- 15 3. Skiepyti kopolimerai pagal 1 punktą, b e s i s k i-
r i a n t y s tuo, kad jie, kaip B grupės monomerai, savo sudėtyje turi alilsulfoninę, vinilsulfoninę rūgštis, sulfatoetil(met)akrilata ir vinilfosfoninę rūgštį ir/arba šių rūgščių druskas su vienvalenčiais katijonais.
- 20 4. Skiepyti kopolimerai pagal 1 punktą, b e s i s k i-
r i a n t y s tuo, kad jie, kaip vandenyje tirpūs, nesotūs su viena dviguba jungtimi, su alkileno oksidu modifikuoti junginiai savo sudėtyje turi alilalkoholį arba nesočių karboninių rūgščių, kaip
25 akrilo arba metakrilo esterį, kurių alkoholio komponentai yra modifikuoti alkileno oksidu.
- 30 5. Skiepyti kopolimerai pagal 1 punktą, b e s i s k i-
r i a n t y s tuo, kad jie, kaip D grupės monomerai, molekulini svorį didinantys monomerai savo sudėtyje turi daug nesočių jungčių arba vieną nesočią dvigubą jungtį ir kitas išsišakojimą didinančias grupes.
- 35 6. Skiepyti kopolimerai pagal 1 punktą, b e s i s k i-
r i a n t y s tuo, kad jie, kaip E grupės monomerai, savo sudėtyje turi akrilamidą, alkilo

ir/arba hidroksialkil(met)akrilo rūgšties esterį, maleino rūgšties mono- ir maleino rūgšties dialkilesterį, taip pat N-alkilo ir N,N-dialkil(met)akrilo amidą ir vinilkarboninės rūgšties esterį..

5

7. Skiepytų kopolimerų gavimo būdas iš mono-, di- ir oligosacharidų, jų reakcijos produktų, jų darinių arba jų mišinių ir nesočių monomerų, turinčių vieną dvigubą jungtį, tirpaluose arba suspensijose, esant temperatūrai iki 200° C, naudojant radikalinius polimerizacijos iniciatorius, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad 5 - 60 sv.% mono-, di- ir oligosacharidų, jų reakcijos produktų ir jų darinių arba jų mišinių sumaišo su 95 - 40 sv.% tokios sudėties monomerų mišiniu:

10

15

20

25

30

35

A) 45-96 sv.% bent vienos nesočios C3 - C10 monokarboninės rūgšties, turinčios vieną dvigubą jungtį, arba jų druskų su vienvalenčiais katijonais,

B) 4-55 sv.% bent vieno nesotaus, sulfoninės rūgšties grupės turinčio su viena dviguba jungtimi monomero, vieno nesotaus sieros rūgšties esterio su viena dviguba jungtimi ir/arba vinilfosfoninės rūgšties ir/arba jų druskų su vienvalenčiais katijonais,

C) 0-30 sv.% bent vieno nesotaus vandenyje tirpaus, turinčio vieną dvigubą jungtį junginio, kurio vienas molis modifikuotas su 2-50 M alkileno oksido,

D) 0-45 sv.% bent vieno kito vandenyje tirpaus radikaliniu būdu galinčio polimerizuotis monomero,

E) 0-30 sv.% kito vandenyje mažai tirpaus arba netirpaus

galinčio radikaliniu būdu polimerizuotis monomero,

5 kurio komponentai nuo A iki E sudaro 100% ir, kad galutinių sacharidų ir nesočių monosacharidų su viena dviguba jungtimi mišinio komponentus polimerizuoja arba visus iškart arba tik dalimis ir dozuoja likutį, arba dozuoja visas sudėtines dalis.

10

8. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas daugiavalenčių metalų jonams surišti.

15 9. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas vandens kietumui pašalinti.

20 10. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas kaip priedų arba komponentų skalbimo ir valymo priemonėse.

11. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas kaip priedų arba komponentų skalbimo tirpaluose.

25 12. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas kaip pagalbinių priemonių tekstilėje sodrinimui.

30 13. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas kaip pagalbinių priemonių pluošto žaliavų arba tekstilės medžiagų pirminiam apdirbimui.

35 14. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas kaip pagalbinių priemonių pluošto žaliavų, pluošto su norimomis gauti savybėmis ir tekstilės medžiagų virinimui, šarminiam apdirbimui ir balinimui.

15. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas

kaip pagalbinių priemonių natūralaus ir/arba sintetinio pluošto su norimomis gauti savybėmis arba tekstilės medžiagų dažyme.

- 5 16. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas kaip pagalbinių priemonių natūralaus ir/arba sintetinio pluošto su norimomis gauti savybėmis arba tekstilės medžiagų dažymui spausdinimo būdu, ypatingai plovimui po reaktyvaus dažymo spausdinimo būdu ir atsparaus dažymo.
10
17. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas kaip pagalbinių priemonių natūralaus arba sintetinio pluošto su norimomis gauti savybėmis arba tekstilės medžiagų šlichtinimui.
15
18. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas kaip pagalbinių priemonių pagal 12-17 punktus kombinacijose su paviršiaus aktyviomis medžiagomis, ypatingai anijoninėmis.
20
19. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas kaip pagalbinių priemonių pagal 12-18 punktus kombinacijose su kompleksus sudarančia karbonine rūgštimi.
25
20. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas kaip pagalbinių priemonių pagal 13 ir 14, 18, ir 19 punktus balinime be chloro, dažniausia daugias-
30 tadijiniuose būduose su besikeičiančios sudėties voniomis arba panašiuose nepertraukiamuose procesuose.
21. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas pigmentinių ir dažomųjų medžiagų dispergavimui.
35
22. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas

kaip pagalbinių priemonių pigmentų ir užpildų dispergavime popieriaus gamyboje taip pat dažų, užnešamų teptuku, gamyboje.

- 5 23. Skiepytų kopolimerų pagal 1-6 punktus panaudojimas
Kaip pagalbinės priemonės odų apdirbime.