

(12) PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: 3080

(21) Paraiškos numeris: IP1657

(22) Paraiškos padavimo data: 1993 12 21

(41) Paraiškos paskelbimo data: 1994 07 15

(45) Patento paskelbimo data: 1994 11 25

(31,32,33) Prioritetas: P4300772.4, 1993 01 14, DE

(72) Išradėjas:

Dolf Stockhausen, DE
Frank Krause, DE
Helmut Klimmek, DE

(73) Patento savininkas:

Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, Baekerpfad 25, DE-47705 Krefeld, DE

(74) Patentinis patikėtinis:

Virglnija Adolfiną Draugellenė, 8, Tarplinė Co., Karoliniškų g. 24-152, 2044 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Biologiškai suardomi polimerai ir jų gavimo būdas bei jų panaudojimas

(57) Referatas:

Išradimo objektas yra biologiškai suardomi polimerai, sudaryti iš
a) monoetilenų tipo nesočių dikarboninių rūgščių ir/arba jų druskų
b) monoetilenų tipo nesočių monokarboninių rūgščių ir/arba jų druskų
c) paprastų nesočių monomerų, kurie po hidrolizės gali virsti monomerais su kovalentiškai prie C-C grandinės prisijungusia hidroksilo grupe ir, esant reikalui,
d) kitų monomerų, galinčių radikaliniu būdu polimerizuotis, kur monomerų nuo a) iki d) suma sudaro 100 svorio %.
Be to išradimo objektas yra šių polimerų gavimo būdas, naudojant radikalinę polimerizaciją ir hidrolizę vandenyje terpėje, o taip pat šių polimerizacijų panaudojimas priedais arba komponentais plovimo ir valymo priemonėse, pirminiame medvilnės apdorojime, balintojo stabilizatoriumi, pagalbine priemone spausdinant ant tekstilės ir odos gamyboje, o taip pat vandens kietumo inhibicijai ir dispergavimo priemone.

Išradimo objektas yra vandenyje tirpūs, biologiškai suardomi kopolimerai mono ir dikarboninių rūgščių ir vinilo esterio arba eterio pagrindu, o taip pat jų gavimo būdas ir jų panaudojimas plovimo ir valymo priemonėse, vandens kietumo poveikio blokavime, kaip dispergavimo priemonių, taip pat gaminant, taurinant ir/arba dažant tekstilės pluoštus ir tekstilės gaminius.

10 Dėl pastaraisiais metais vis ryškėjančios tendencijos į viską žiūrėti iš ekologinės pusės, didžioji pastangų dalis buvo nukreipta į naujų, biologiškai suardomų polimerų kūrimą. Čia ypatingą vietą užėmė produktai, kurie naudojami ir utilizuojami vandeniniuose
15 tirpaluose. Todėl kai kuriose srityse, kaip popieriaus pramonė, suardomi polimerai, pvz. krakmolas, pergyvena Renesansą kaip rišamosios priemonės, kitose srityse buvo kuriami skiepyti kopolimerai iš augalinių žaliavų kaip krakmolas ir cukrus iš sintetinių monomerų. Tačiau
20 daugeliui panaudojimo sričių techniniai reikalavimai yra santykinai aukšti ir produktai augalinių žaliavų pagrindu negali patenkinti šių reikalavimų taip, kaip tai atlikdavo iki šiol naudoti gryni sintetiniai polimerai. Kaip pavyzdį galima paminėti poli-
25 karboksilatus mišriuose glituose tekstilės pluoštams, kur kaip kompromisas tarp suardomo ir glito savybių buvo panaudotas krakmolo ir polikarboksilato mišinys.

Kita svarbi vandenyje tirpių polimerų panaudojimo
30 sritis yra plovimo ir valymo priemonės.

Paskutiniaisiais metais progreso priežastimi tapo pakeitimas polifosfatinių sudedamųjų dalių, kurios, kaip žinoma, sukelia vandens pertvėsimą ir problemas,
35 kurios vienu žodžiu yra vadinamos eutropija.

Polifosfatai šalia pirminio plaunamojo poveikio pasižymi palankiu antriniu plaunamuoju veikimu, kai jie iš plovimo vandens, tekstilės gaminių ir nešvarumų pašalina šarminių metalų jonus, kurie neleidžia iškristi netirpioms žemės šarminių metalų druskoms ant tekstilės gaminių ir plovimo šarme metu, palaiko nešvarumus disperguotoje formoje. To dėka, ir po daugelio plovimų neatsiranda inkrustacijų ir papilkėjimų. Šiuo metu kaip polifosfatų pakaitalai, dėl gero sugebėjimo surišti šarminių metalų jonus ir puikaus dispergavimo ir nešvarumų išnešimo pajėgumo, rinkoje stipriai iškilo polikarboksilatai, kaip poliakrilo rūgščių ir akrilo rūgšties/maleino rūgšties kopolimerai. Paskutiniąja paminėta savybė yra ypatingai gerai pasiekama naudojant akrilo rūgšties kopolimerus [Richter, Winkler Tenside Surfactants Detergents 24 (1987) 4]. Eutropijos problemą galima išspręsti naudojant polikarboksilatus. Tačiau į šiuos sintetinius polimerus reikia žiūrėti kaip į inertiškus suardymo procesus. Dėl šių polimerų jau esančio ir dar laukiamo intensyvaus išplitimo kyla klausimas apie jų išlikimą ekologinėje sistemoje. Šia kryptimi atlikti bandymai parodė, kad apie 90% polikarboksilatų adsorbuojasi nutekamųjų vandenų valymo šlame ir tuo būdu gali būti utilizuoti, t.y. savartynuose, panaudojant žemės ūkyje ir sudeginant. Biologinis suardymas vyksta tik labai ribotu mastu, pranešimuose nurodomas suardymo laipsnis yra tarp 1 ir 10%. Duomenis apie tai galima paimti iš šių publikacijų: J. Lester at.al. "The partitioning of polykarboxylic acids in activated sludge", Chemosphere, t. 21, Nr. 4-5, psl. 443-450 (1990); H. Schumann "¹⁴C žymėtų polielektrolitų pašalinimas biologiniuose nutekamojo vandens valymo procesuose", Wasser. Abwasser (1991) psl. 376-383, P. Berth "Fosfatų pakeitimo plovimo priemonėse galimybės ir ribos", Angewandte Chemie (1975) psl. 115-142.

Žiūrint iš ekologinės pusės, didelių nesuardomų junginių kiekių įvedimas į aplinką yra svarstytinas. Šios problemos sprendimą siūlo biologiškai suardomų, t.y. demineralizuojamų iki anglies dioksido ir vandens, polimerų panaudojimą.

Iš US 4144226 patento yra žinomas biologiškai suardomo polikarboksilato polimero, glioksilinės rūgšties esterių pagrindu, gavimo būdas. Norint gauti techniškai idomius molekulinis svorius, pagal ten pateiktą polimerizacijos būdą, bevandeniuose organiniuose tirpikliuose reikalingos 0°C arba dar žemesnės temperatūros, prie to polimero išeigos siekia tik 75%, kadangi reikalingos sekančios išeigą mažinančios atskyrimo ir valymo stadijos. Dėl nestabilumo rūgščioje arba šarminėje pH srityje, polimero galinės grupės turi būti papildomai chemiškai blokuotos. Tačiau nežiūrint į tai, muilinimo metu iš esterio atsirandant karboksilinėms grupėms, gali dėl grandinės trūkimo sumažėti molekulinis svoris, o tuo pačiu ir sumažėti veiksmingumas. Dėl ypatingai brangių ir pramoniniu būdu dideliais kiekiais negaminamų monomerų, labai daug išlaidų reikalaujančių polimerizacijos ir perdirbimo procesų, o taip pat dėl pavaizduoto nestabilumo, šie polimerai netinkami naudoti dideliais kiekiais pradžioje išvardintose panaudojimo srityse.

GB 1 385 131 patente plovimo priemonės sudėties rėmuose aprašytas biologiškai suardomo polimero iš maleininės rūgšties ir vinilo alkoholio vienetų panaudojimas.

Gavimo būdas apima nusodinimo polimerizaciją benzole, polimero atskyrimą ir džiovinimą, o taip pat jo hidrolizę ir muilinimą vandeninėje šarminėje terpėje. Jei nekreipti dėmesio ir čia į tikrai sudėtingą ir brangų gavimo būdą, tai išryškėja kiti trūkumai, susiję su suardomumu ir savybėmis. Iš duomenų apie suardomumą

išryškėja labai stiprus suardomumo sumažėjimas didėjant molekuliniam svoriui. Padidėjus molekuliniam svoriui nuo 4.200 iki 18.000, suardomumas sumažėja 63%. Kalbant apie savybes reikia paminėti, kad maleino rūgšties/

5 vinilo alkoholio polimerai, tik esant jų kiekiui plovimo priemonės receptūroje virš 35%, pasižymi geresnėmis papilkėjimą mažinančiomis savybėmis, negu natrio tripolifosfatas. Iš techninės pusės, neekonomiškai didelės polimero koncentracijos plovimo

10 priemonėje yra nenaudingos, beje dabar naudojamų plovimo priemonių receptūrose yra apie 5% polimero (DE 40 08 696).

GB 1 284 815 patente taip pat galima rasti duomenų apie

15 maleininės rūgšties-vinilo alkoholio kopolimero panaudojimą, kaip fosfato pakaitalą, plovimo ir valymo priemonėse. Taip pat ir čia rekomenduojami naudotini kiekiai 10-80 svorio % ir pagrindinai 15-60 svorio %, skaičiuojant visai plovimo arba valymo priemonės masei,

20 o tai taip pat reiškia neekonomiškai aukštų koncentracijų naudojimą, kas be to parodo, kad naudojant mažesnes koncentracijas gaunasi nepakankamas efektyvumas.

EPO 497 611 A1 aprašo gavimo būdą ir panaudojimą pagerintų ir dalinai biologiškai suardomų polimerų maleininės rūgšties, akrilo rūgšties ir vinilacetato pagrindu, kurie polimerizuojami organiniame tirpiklyje,

o po to hidrolizuojami vandeniniame tirpale. Toliau

30 aprašyta polimerų modifikacijos galimybė papildomai muilinant ir, esant reikalui, vykdant oksidacijos reakciją. Nustatyta, kad gavimo būdo variantas, vykdant polimerizaciją organiniame tirpiklyje yra būtinas, lyginant su proceso atlikimu vandeniniame tirpale, nes

35 tik tokiu atveju iš vienos pusės galima realizuoti norimą monomerų santykį polimere ir, iš kitos pusės, neleisti vykti nepageidautinoms monomerų hidrolizės

reakcijoms. Pagal EPO 497 611 A1 ir trijų monomerų sudarytų polimerų suardomumas buvo tikrinamas Closed Bottle testu ir po 25 dienų testo trukmės buvo vertinamas 0-100% (BOD) (Biological Oxygen Demand) skalėje. Šioje testų serijoje yra pateikiama, kad grynų poliakrilo rūgšties suardomumas yra 1,8% ir kad kopolimero iš maleininės rūgšties ir vinilacetato suardomumas yra 8%. Organiniame tirpiklyje pagaminti produktai buvo tirti hidrolizuotoje ir sumuilingoje formoje ir esant skirtingiems naudotų monomerų moliniams santykiams, buvo nustatytas 13,6-28,9% biologinis suardymas.

Toks suardymo laipsnis yra visiškai nepakankamas. Tuo būdu pagal EPO 497 611 A1 aprašytą gamybos būdą organiniuose tirpikliuose gauti polimerizatai neišsprendžia naudojimui tinkamų produktų su geru, t.y. lengvu suardomumu, gavimo problemos. Pagal P. Schöberl "Tenzidų biologinio suardomumo nustatymo metodai" Seifen-Öle-Fette-Wachse 117 (1991) psl. 740-744, reikalingas suardymo laipsnis Close Bottle teste turi būti > 60%, tik tokiu atveju produktą galima klasifikuoti kaip biologiškai suardomą. Lengvai biologiškai suardomais gali būti pavadinti produktai, kai per 10 dienų - peržengus 10% suardymo laipsnį - yra pasiekiamas suardymo laipsnis > 60%.

EP O 398 724 A2 galima rasti maleininės rūgšties/akrilo rūgšties kopolimerų gamybos vandeniniuose tirpaluose būdą, kuriame gali būti taip pat naudojami rūgštinių grupių neturintys monomerai. Gamybos būdas pagrįstas specialiu vienalaikiu visų monomerinių komponentų ir kitų polimerizacijai reikalingų reagentų dozavimu. Kadangi polimerų biologinis suardomumas nėra ypatingai akcentuojamas, tai šios reikšmės buvo išmatuotos 3 palyginimo pavyzdžiuose. 1 pavyzdys paaikšina kopolimero ir maleininės rūgšties ir akrilo rūgšties

- gavimo būdą ir rodo, kad biologinis suardymas po 30 dienų siekia 3,3% (BOD). 5 pavyzdys aprašo kopolimerą iš maleininės rūgšties, akrilo rūgšties ir 10,6 svorio % vinilacetato su 9,6% (BOD) biologiniu suardymu po 30 dienų. 6 pavyzdys aprašo kopolimerą iš maleininės rūgšties, akrilo rūgšties ir 10,6 svorio % 2-hidroksietilmetakrilato su 7% suardomumo laipsniu po 30 dienų. Duomenys rodo, kad suardomumo laipsniai taip pat yra nepakankami. Visi minėti pavyzdžiai aprašo polimerizaciją vandeniniame tirpale, dozuoja išvardintus monomerus, katalizatorius (vandenilio peroksidą ir persulfatą) ir natrio šarmą, kuris reikalingas dalinei rūgščių monomerų neutralizacijai polimerizacijos metu. Pasibaigus polimerizacijos reakcijai, 70°C temperatūroje 50%-niu natrio šarmu nustatoma neutrali tirpalo reakcija.

- Iš aukščiau pasakyto aišku, kad šie, polimerizacijos vandenyje būdu gauti polimerai, neišsprendžia suardomų kopolimerų problemos.

- Todėl iškilo uždavinys gauti kopolimerus maleininės rūgšties/akrilo rūgšties pagrindu, kurie galėtų būti pagaminti vandeninėje terpėje techniškai paprastu būdu ir iš techniškai lengvai prieinamų monomerų, taip pat kurie pasižymėtų panaudojimui plovimo ir valymo priemonėse reikalaujama gera šarminių metalų surišimo galia ir gera dispergavimo galia, ir, palyginti su technikos stovio polimerais, būtų lengvai ir gerai suardomi.

- Uždavinys buvo netikėtai išspręstas gaminant ir naudojant kopolimerus, kurie radikalinės polimerizacijos būdu yra gaunami iš monomerų mišinių, susidedančių iš:

- a) 10-70 svorio % monoetilenų tipo nesočių C_4-8 -dikarboninių rūgščių arba jų druskų,
- 5 b) 20-85 svorio % monoetilenų tipo nesočių C_3-10 -monokarboninių rūgščių arba jų druskų,
- 10 c) 1-50 svorio % paprastų nesočių monomerų, kurie išsilaisvina po hidroksilo grupių, esančių polimero grandinėje, sumuulinimo,
- d) 0-10 svorio % kito, galinčio kopolimerizuotis radikaliniu būdu monomero, kur monomerų nuo a) iki d) suma sudaro 100 svorio %,
- 15 vandeniniuose tirpaluose ir po to vykstant c) grupėje nurodytų monomerų sudėtinių dalių muilinimui.
- Kaip a) grupės monomerai omenyje turimos monoetilenų tipo nesočios C_4-C_8 -dikarboninės rūgštys, jų anhidridai
- 20 arba šarminių metalų ir/arba amonio druskos ir/arba amino druskos. Tinkamomis dikarboninėmis rūgštimis yra, pavyzdžiui, maleininė rūgštis, fumaro rūgštis, itakono rūgštis, metilenmaloninė rūgštis. Labiausia naudojamos maleininė rūgštis, maleininės rūgšties anhidridas,
- 25 itakono rūgštis, itakono rūgšties anhidridas, o taip pat atitinkamos maleininės arba itakono rūgšties natrio, kalio arba amonio druskos. a) grupės monomerai monomerų mišinyje sudaro 10-70 svorio %, pagrindinai 20-60 svorio % ir pirmenybę turi 25-55 svorio %.
- 30
- Kaip b) grupės monomerai tinka monoetilenų tipo nesočios nuo C_3 iki C_{10} -karboninės rūgštys, o taip pat jų šarminių metalų ir/arba amonio druskos ir/arba amino druskos. Šiems monomerams priklauso, pavyzdžiui, akrilo
- 35 rūgštis, metakrilo rūgštis, dimetilakrilo rūgštis, etilakrilo rūgštis, vinilacto rūgštis, alilacto rūgštis. Iš šios grupės monomerų labiausia naudojamos

akrilo rūgštis, metakrilo rūgštis, jų mišiniai, o taip pat natrio, kalio arba amonio druskos, arba jų mišiniai. b) grupės monomerai monomerų mišinyje sudaro 20-85 svorio %, pagrindinai 25-60 svorio % ir labiausia pirmenybę turi 30-60 svorio %.

Iš c) grupės monomerų tinkami būtų tokie, kurie po kopolimerizacijos, vykstant polimerizato skaidymo reakcijai, pvz., hidrolizei arba muilinimui, atskelia vieną ar kelias hidroksilo grupes, kurios yra tiesiogiai kovalentiškai surištos su polimero C-C grandine. Kaip pavyzdžius reikia paminėti: vinilacetatą, vinilpropionatą, acto rūgšties-metilvinilo esterį, metilvinilo eterį, etilenglikolio monovinilo eterį, vinilideno karbonatą. c) grupės monomerai monomerų mišinyje sudaro 1-50 svorio %, pagrindinai 4-40 svorio % ir labiausia pirmenybę turi 8-30 svorio %.

Kaip d) grupės monomerai, kurie gali būti panaudoti kopolimerizato modifikavimui, tinka, pvz., sulfonines ir sulfatines grupes turintys monomerai, kaip, pavyzdžiui, met(alil)sulfoninė rūgštis, vinilsulfoninė rūgštis, stirolsulfoninė rūgštis, akrilamidometilpropansulfoninė rūgštis, o taip pat fosforo rūgšties grupes turintys monomerai, kaip, pavyzdžiui, vinilfosfoninė rūgštis, alilfosfoninė rūgštis ir akrilamidometilpropanfosfoninė rūgštis ir jų druskos, taip pat hidroksietil(met)akrilato sulfatas, alilo alkoholio sulfatas ir alilo alkoholio fosfatas. Be to, kaip d) grupės monomerai, dėka reikiamo tirpumo, ribotais kiekiais gali būti naudojami dietileno tipo nesotūs nekonjuguoti junginiai, o taip pat (met)akrilo rūgšties polialkilenglikolio esteriai ir polialkilenglikolio eteriai su(met)alilo alkoholiu, kurie, esant reikalui, gali turėti galuose uždaras grupes. Esant reikalui, monomerų mišinyje gali būti iki 10 svorio % d) grupės monomerų.

Kopolimerizatas gaunamas 40-180°C temperatūroje vandeniame tirpale, esant polimerizacijos iniciatoriams, kurie polimerizacijos sąlygomis sudaro radikalus, pvz.; neorganiniai ir organiniai peroksidai, persulfatai, azojunginiai ir taip vadinami redokskatalizatoriai. Redokskatalizatorių redukuojantys komponentai gali būti sudaryti, pavyzdžiui, iš junginių, kaip natrio sulfitas, natrio bisulfitas, natrio formaldehid-sulfoksilatas ir hidrazinas. Kadangi vieno persulfato panaudojimas, kaip taisyklė, veda prie plataus molekulinio svorio pasiskirstymo ir nedidelių monomerų likučių, o vieno peroksido panaudojimas veda prie siauresnio molekulinio svorio pasiskirstymo ir didesnių monomerų likučių kiekių, pranašumą turi panaudojimas kombinacijos iš peroksido ir/arba persulfato, reduktoriaus ir sunkiojo metalo kaip redokskatalizatoriaus. Kopolimerizacija gali būti taip pat atlikta veikiant ultravioletiniam spinduliavimui, esant fotoiniciatoriams. Tuo atveju, kai reikia reguliuoti molekulinį svorį, naudojamas polimerizacijos reguliatorius. Tinkami reguliatoriai yra, pavyzdžiui, merkaptų junginiai, alkiliniai junginiai, aldehydai, sunkiųjų metalų druskos. Molekulinio svorio reguliavimas gali būti atliekamas taip pat ir pasirenkant polimerizacijos reaktoriaus medžiagą, taip, pvz., panaudojant reaktoriaus medžiagą plieną, gaunami mažesni molekuliniai svoriai, negu naudojant stiklą arba emalę.

Polimerizacija atliekama įprastiniuose polimerizacijos induose, esant polimerizacijos temperatūrai 40-180°C, be to, esant reikalui, kai yra viršijama reakcijos dalyvių virimo temperatūra, yra dirbama slėgiant. Turintis pirmenybę polimerizacijos temperatūros intervalas yra 60-120°C. Esant reikalui, norint išvengti oro deguonies, dirba inertinių dujų atmosferoje, pučiant azotą. Monomerų komponentai gali būti arba supilti į vandeninį tirpalą iš karto ir

supolimerizuoti pridedant iniciatorių sistemą, arba, geriau, kai dozuojami į polimerizacijos reaktorių 1-10 valandų intervale, geriausia 2-8 valandų intervale.

- 5 Viename iš atlikimo variantų imamas monomeras a) ir dozuojami monomerai nuo b) iki d), jie gali būti dedami į tirpalą mišinio formoje ir atskirai. Geresnis atlikimo variantas, kai imama maleino rūgšties ir dalis arba visos c) grupės monomero kiekis ir dozuojami likę
- 10 monomerai. Šis monomero pridėjimo metodas turi tą privalumą, kad žymiai sumažinamas polimerizacijos reakcijos metu uždaramė polimerizacijos inde atsirandantis slėgis, kuri sąlygoja intensyvus maleino rūgšties vienetų, esančių polimero grandinėje,
- 15 dekarboksilinimasis, t.y. šiuo būdu gauti polimerai savo sudėtyje turi daugiau karboksilinių grupių, negu tuo atveju kai į pradinį tirpalą nebuvo idėtas c) grupės monomeras.
- 20 Iniciatorių sistema yra dozuojama lygiagrečiai su monomerais, ir po monomerų dozavimo pabaigos dar yra tam tikrą laiką tęsiama, kad pilniau įvyktų monomerų polimerizacija. Tam, kad būtų gaunami kopolimerizatai su žemu liekamuoju maleino rūgšties kiekiu ir kad
- 25 galima būtų užkirsti kelią priešlaikiniam c) grupės monomerų sumuilinimui, naudojami rūgšties monomerai yra pilnai arba nors dalinai neutralizuojami.
- Tai gali būti atliekama neutralizuojant arba dalinai
- 30 neutralizuojant į pradinį tirpalą dedamą a) grupės monomerą, ir pilnai arba dalinai neutralizuojant dozuojamus b) arba d) grupės monomeras. Tačiau polimerizacijos metu dozuojant į reaktorių vienu metu šarmus ir vinilo esterius, turėtų būti užkirstas kelias
- 35 karbonines rūgštis turinčių monomerų neutralizacijai arba daliai neutralizacijai, nes to pasekoje prieš

laiką yra sumuulinami monomerai, susidarant actoal-dehidui ir rudos spalvos reakcijos produktams.

- 5 Pasibaigus polimerizacijai, jei to reikia, žemoje temperatūroje verdančios sudėtinės dalys, kaip, pvz. monomerų likučiai arba jų hidrolizės produktai, nudistiliuojamos, esant reikalui, sumažintame slėgyje.
- 10 c) grupės monomerai muilinami rūgščioje arba šarminėje terpėje, pirmenybę turi pH reikšmės, žemesnės už 6,5 ir aukštesnės už 10. Priklausomai nuo monomero tipo, muilinimas vykdomas 60-130°C temperatūroje nuo 0,5 iki 5 valandų. Muilinimui reikalingos pH reikšmės muilinimo polimero tirpale yra nustatomos pridedant kietas, skystas, ištirpintas arba dujines, neorganines ir
- 15 organines rūgštis ir bazines. Pavyzdžiai yra sieros rūgštis, druskos rūgštis, sieros dioksidas, p-toluolsulfoninė rūgštis, natrio šarmas ir kalio šarmas. Muilinimo metu susidarę lakūs reakcijos produktai gali būti atskirti distiliuojant, esant reikalui, sumažintame slėgyje. Pirmenybę turinti atlikimo forma
- 20 yra monomerų likučių ir hidrolizės produktų šarminis muilinimas be distiliacijos, muilinimo in situ metu esantys monomerų likučiai ir hidrolizės produktai yra polimerizuojami arba oksiduojami iki nepavojingų
- 25 karboninių rūgščių. Muilinamų monomerų vienetų sumuulinimo laipsnis yra 1-100%, pagrindinai 30-100%, ypatingą pirmenybę turi 60-100%. Pasibaigus muilinimui, yra nustatoma vandeninio polimerizato tirpalo panaudojimui reikalinga pH reikšmė. Tam reikalui
- 30 naudojamos žinomos priemonės, kaip šarmai ir bazines, mineralinės rūgštys, karboninės rūgštys ir polikarboninės rūgštys.

- 35 Iš esmės polimerizacija taip pat gali būti vykdoma suspensinės polimerizacijos būdu, kur vandeninė monomero fazė, naudojant suspensijų stabilizatorius, yra disperguojama organinėje fazėje, pvz. cikloheksane,

ir yra išpolimerizuojama ir sumuulinama šios suspensijos formoje. Po to iš suspensijos aceotropiškai gali būti nudistiliuotas vanduo, o kietos polimerizato dalelės be problemų gali būti nufiltruotos iš organinės fazės ir po džiovinimo panaudotos pagal paskirtį. Kita miltelių formos polimerizato gavimo galimybė yra išradimą atitinkančio polimerizato tirpalo džiovinimas išpurškiant. Pavyzdžiui, skalbimo milteliai gali būti gauti džiovinant išpurškiamą bendrą tirpalą arba suspensiją, sudarytą iš išradimą atitinkančių polimerizato tirpalų ir kitų skalbimo priemonės sudėtinių dalių.

Aukščiau aprašytų polimerizatų molekuliniai svoriai svyruoja nuo 500 iki 5000000, kur žemos molekulinės masės produktai, kurių molekuliniai svoriai yra mažesni už 70000, jau yra visiškai tinkami naudojimui. Technologiniai tyrimai parodė, kad atitinkantys išradimą polimerizatai, kurių molekulinė masė yra 20000 ir žemesnė, pasireiškia puikiu veikimu plovimo priemonėse ir pasižymi geru dispergavimo ir suspendavimo pajėgumu. Be to, pašalinimo nutekamųjų vandenų šlame testo metu jie buvo beveik pilnai pašalinti.

Aukštesnės molekulinės masės polimerizatai tinka kitiems panaudojimo tikslams, pavyzdžiui, kaip sandarinimo priemonės, kaip pagalbinės priemonės popieriaus gamyboje, kaip pagalbinės priemonės geriamojo ir nutekamojo vandens apdorojime, arba kaip priedai į grąžtų aušinimo skysčius.

Priešingai, EP 497 611 A1 4 puslapyje padarytoms išvadoms, gaunant polimerizatus nelauktai pasirodė, kad prieš polimerizaciją yra naudinga atlikti giliaj maleino rūgšties anhidrido hidrolizę, arba maleino rūgšties neutralizaciją. Tuo būdu gauti polimerizatai nelauktai

pasižymi technologiškai palankiomis savybėmis plovimo ir valymo priemonėse ir yra biologiškai suardomi.

5 Atitinkantys išradimą polimerizatai, pagaminti polimerizacijos tirpale būdu ir sumuiliti vandeninėse sistemose, pasižymi geru ir lengvu suardomumu ir tuo žymiai skiriasi nuo pagal EPO 497 611 A1 aprašytą gavimo būdą organiniuose tirpikliuose pagamintų ir 10 vėliau sumuilitų polimerų, kurių suardomumas yra visiškai nepakankamas. Kadangi šio fakto priežastys nėra išsiaiškintos, tai lemiamą įtaką elgsenai suardymo metu galėtų turėti skirtingas monomerų išsidėstymas polimero grandinėje, sąlygotas skirtingų polimerizacijos būdų.

15 Žemiau pateiktuose pavyzdžiuose paaiškinami išradimą atitinkančio polimerizato gavimo būdas ir savybės. Į panaudojimo sritis orientuoti bandymai rodo polimerizato veiksmingumą vandens kietumo inhibicijoje 20 (Ca ir Mg karbonatai), pigmento dispergatoriaus vaidmenyje sugebant disperguoti Ca^{2+} arba CaCO_3 ir plovimo bandyme, o taip pat išradimą atitinkančių polimerizatų biologinį suardomumą. Be to, išradimą atitinkantys produktai pasižymi geru arba labai geru 25 veiksmingumu kaip pagalbinės priemonės odos gamyboje, jei jie, tarp kitų yra naudojami mirkymo procesuose, kalkinime, plovimo procesuose po kalkinimo, o taip pat nukalkinime, visų pirma CO_2 nukalkinime. Toliau jie gali būti naudingai panaudoti odos rauginime, t.y. 30 pradiniam rauginime, rauginime ir galutiniam rauginime. Be to, pavyzdžiuose demonstruojamas išskirtinis išradimą atitinkančių polimerizatų biologinis suardomumas.

35 Toliau išradimą atitinkantys produktai yra labai tinkami naudoti tekstilės taurinimo procesuose, pavyzdžiui, išankstiniame medvilnės apdorojime, kaip

priedas plaunant žaliavas, virinant, brinkinant, kaip peroksidinio baltintojo stabilizatorius, celiuliozės ir sintetinių pluoštų dažymo procesuose, pvz., disperguojant oligomeras, tekstilės spausdinime, taip pat galutinio valymo procesuose.

Gaminimo pavyzdžiai

1 pavyzdys

10

2 1 stikliniame polimerizacijos inde, kuris yra aprūpintas kaitinimo vonele, maišikliu, grįžtamu šaldytuvu ir dozavimo įrenginiu skystoms ir dujinėms medžiagoms, 85°C temperatūroje 260 g demineralizuoto vandens ištirpinama 63,8 g maleininės rūgšties anhidrido ir ištirpinama 93,6 g 50%-nio natrio šarmo, po to pridedama 3,5 mg geležies(II)-amonio sulfato. Po to 4 arba 4,5 valandas į polimerizacijos indą dozuojami du tirpalai. I tirpalas (4 valandos) susideda iš 81,4 g akrilo rūgšties, 42,1 g vinilacetato ir 100 g demineralizuoto vandens. II tirpalas (4,5 valandos) susideda iš 18,7 g 35%-nio vandenilio peroksido ir 54 g vandens. Baigus supilti II tirpalą, temperatūra viduje pakyla iki 92°C, po to šioje temperatūroje maišoma dar 1 valandą, vandens atskyrejo pagalba atskiriama 11 g vandeninės fazės ir 5 g vinilacetato. Polimerizato tirpalas atšaldomas iki 40°C, natrio šarmo pagalba nustatomas pH=10 ir, naudojant grįžtamą šaldytuvą, muilinamas 60 minučių. Po to jis atšaldomas ir druskos rūgšties pagalba nustatomas pH=7. Sausa medžiaga sudaro 30%, polimerizato molekulinis svoris $M_w=22.175$. IR-spektras daugiau nerodo esterio juostų.

35

2 pavyzdys

I polimerizacijos proceso vykdymo sistemą, atitinkančią 1 pavyzdžio bandymo atlikimą, iš anksto įdedami arba dozuojami šie medžiagų kiekiai:

5 Išankstinis įdėjimas: 69,15 g maleininės rūgšties anhidrido, 101,61 g 50%-nio natrio šarmo, 270 g demineralizuoto vandens, 3,5 mg geležies(II)-amonio sulfato.

10 I tirpalas: 70,16 g akrilo rūgšties, 60,2 vinilacetato, 50 g vandens.

II tirpalas: 18,7 g 35%-nio vandenilio peroksido, 100 g demineralizuoto vandens.

15

Baigus supilti II tirpalą, produkto temperatūra yra 86°C. Šioje temperatūroje maišoma dar 1 valandą, o po to, vandens atskyrejo pagalba, nudistiliuojama 10 g vandeninės fazės ir 3 g vinilacetato. Tolesnis polimerizato perdirbimas atliekamas pagal 1 pavyzdžio aprašymą. Galutiniame produkte sausa medžiaga sudaro 31,6%, molekulinis svoris $M_v=14.077$, IR-spektras daugiau nerodo esterinių grupių.

20

25 3 pavyzdys

I polimerizacijos proceso vykdymo sistemą, atitinkančią 1 pavyzdžio bandymo atlikimą, iš anksto įdedami arba dozuojami šie medžiagų kiekiai:

30

Išankstinis įdėjimas: 114,8 g maleininės rūgšties anhidrido, 313,2 g demineralizuoto vandens, 168,5 g 50%-nio natrio šarmo, 6,3 mg geležies(II)-amonio sulfato.

35

I tirpalas: 146,5 g akrilo rūgšties, 45 g demineralizuoto vandens, 65,1 g 50%-nio natrio šarmo, 35,4 g vinilacetato.

- 5 II tirpalas: 33,7 g 35%-nio vandenilio peroksido, 2 g natrio peroksodisulfato, 300 g demineralizuoto vandens.

10 Baigus supilti II tirpalą, produkto temperatūra yra 92°C. Šioje temperatūroje maišoma dar 1 valandą, o po to su vandens atskyrejo pagalba nudistiliuojama 21,5 g vandeninės fazės. Tolesnis polimerizato perdirbimas atliekamas pagal 1 pavyzdžio aprašymą. Galutiniame produkte yra 33,1% sausos medžiagos, molekulinis svoris $M_v=18\ 343$.

15

4 pavyzdys

Čia kartojama 1 pavyzdžio polimerizacijos vykdymo sistema su šiais pakeitimais:

20

II tirpalas: 119 g demineralizuoto vandens, 13,17 g natrio peroksodisulfato.

25

III tirpalas: 123 g demineralizuoto vandens, 2,5 g natrio disulfito.

30

Dozuojant I-III tirpalus, produkto temperatūra yra 65°C, po to 90°C temperatūroje dar maišoma 1 valandą. Distiliuojant atsiskiria tik vandeninė fazė, vinilo acetato nėra. Tolesnis polimerizato perdirbimas atliekamas pagal 1 pavyzdį. Galutiniame produkte sausa medžiaga sudaro 31%. Jo klampumas yra 180 mPa.S.

5 pavyzdys

35

I polimerizacijos proceso vykdymo sistemą, atitinkančią 1 pavyzdžio bandymo atlikimą, iš anksto įdedami arba dozuojami šie medžiagų kiekiai:

5 Išankstinis įdėjimas: 63,8 g maleininės rūgšties anhidrido, 174 g demineralizuoto vandens, 93,6 g 50%-nio natrio šarmo, 3,5 mg geležies(II)-amonio sulfato.

10 I tirpalas: 81,4 g akrilo rūgšties, 42,1 g vinilacetato, 100 g demineralizuoto vandens.

II tirpalas: 18,7 g 35%-nio vandenilio peroksido, 144 g demineralizuoto vandens.

15 Baigus supilti II tirpalą, reaktoriaus vidinė temperatūra yra 90°C. Šioje temperatūroje maišoma dar 1 valandą, o po to su vandens atskyrejo pagalba nudistiliuojama 14 g vandens ir 5 g vinilacetato. Tolesnis polimerizato perdirbimas atliekamas pagal 1
20 pavyzdžio aprašymą. Galutiniame produkte yra 31% sausos medžiagos, molekulinis svoris $M_w=30.200$.

6 pavyzdys

25 Maišomame nerūdyjančio plieno aukšto slėgio reaktoriuje 85°C temperatūroje 308,0 g vandens ištirpinama 212,6 g 50%-nio natrio šarmo, po to pridedama 6,3 g geležies(II)-amonio sulfato. Reaktorius yra prapučiamas azotu, uždaromas ir pakaitinamas iki 90°C. Po to 4 arba
30 4,5 valandos į reaktorių dozuojami du tirpalai (I ir II) ir, baigus supylimą, 90°C temperatūroje maišoma dar 1 valandą. I tirpale yra 124 g akrilo rūgšties, 37 g demineralizuoto vandens, 55,1 g 50%-nio natrio šarmo ir 75 g vinilacetato. II tirpale yra 33,7 g 35%-nio
35 vandenilio peroksido, 2 g natrio peroksodisulfato ir 205,8 g demineralizuoto vandens. Baigiant dozuoti II tirpalą, slėgis reaktoriaus viduje yra 3,8 bar. Po

atšaldymo iš reakcijos mišinio per vandens atskyrėją nudistiliuojama 32,5 g vandens, vinilacetato daugiau nėra. Muilinimui natrio šarmo pagalba nustatomas produkto pH=10,5, 1 valandą verdama su grįžtamu
5 šaldytuvu ir galiausiai neutralizuojama druskos rūgštimi.

Polimerizate yra 35,9% sausos medžiagos.

10 7 pavyzdys

Čia kartojamas 6 pavyzdys su šiais pakeitimais:

I išankstinio įdėjimo tirpalą nededama geležies druska
15 ir reaktorių neprapūtinėjamas azotu. II tirpalas keičiamas taip = 25 g natrio persulfato 205,8 g demineralizuoto vandens. Baigiant dozuoti II tirpalą, reaktoriuje susidaro 3,5 bar. slėgis. Tolesnis produkto perdirbimas atliekamas pagal analogiją su 6 pavyzdžiu.
20 Distiliavimo stadijoje susidaro 5 g vinilacetato. Polimerizate yra 37,6% sausos medžiagos.

8 pavyzdys

25 Čia pagal 6 pavyzdį polimerizuojama 90°C temperatūroje aukšto slėgio reaktoriuje, prapūtimas azotu nevykdomas ir naudojami kiekiai yra šie:

Išankstinis įdėjimas: 176,4 g maleininės rūgšties anhidrido, 372,1 g demineralizuoto vandens, 259,2 g
30 50%-nio natrio šarmo.

I tirpalas: 100,8 g akrilo rūgšties, 48,6 g vinilacetato, 45 g 50%-nio natrio šarmo, 30 g
35 demineralizuoto vandens.

II tirpalas: 33,7 g 35%-nio vandenilio peroksido, 171,0 g demineralizuoto vandens.

- 5 Supylus II tirpalą, slėgis pakyla iki 3,2 bar. Tolesnis produkto perdirbimas atliekamas pagal analogiją su 6 pavyzdžiu. Polimerizate yra 34,5% sausos medžiagos, molekulinis svoris $M_w=11.100$.

9 pavyzdys

10

Čia pagal 6 pavyzdį polimerizuojama 90°C temperatūroje aukšto slėgio reaktoriuje, prapūtimas azotu nevykdomas ir naudojami kiekiai yra šie:

- 15 Išankstinis idėjimas: 113,4 g maleininės rūgšties anhidrido, 248,8 g demineralizuoto vandens, 166,7 g 50%-nio natrio šarmo, 6,3 mg geležies(II)-amonio sulfato.

- 20 I tirpalas: 34,9 g vinilacetato, 45,0 g demineralizuoto vandens, 145,8 g akrilo rūgšties.

II tirpalas: 33,6 g 35%-nio vandenilio peroksido, 232 g demineralizuoto vandens.

25

Atsisakoma nuo prapūtimo azotu.

- 30 Supylus II tirpalą, nusistovi 2,6 bar slėgis. Tolesnis produkto perdirbimas atliekamas pagal analogiją su 6 pavyzdžiu. Polimerizate yra 36,6% sausos medžiagos, molekulinis svoris $M_w=21.480$.

10 pavyzdys

- 35 2 l stikliniame polimerizacijos inde 65°C temperatūroje maišant yra ištirpinama 313,2 g demineralizuoto vandens, 114,8 g maleininės rūgšties anhidrido ir 168,5

g 50%-nio natrio šarmo, po to pridedama 35,4 g vinilacetato.

Po to 65°C temperatūroje į reaktorių 2,5 valandos yra dozuojami 3 tirpalai:

I tirpalas: 146,5 g akrilo rūgšties, 180 g demineralizuoto vandens.

10 II tirpalas: 22,3 g natrio peroksidisulfato, 141,4 g demineralizuoto vandens.

III tirpalas: 4,3 g natrio disulfito, 100,6 g demineralizuoto vandens.

15 Supylus visus tirpalus, temperatūra yra palaikoma dar 1 valandą, o po to dar vieną valandą palaikoma 90°C temperatūra. Baigiant, pagal analogiją su 1 pavyzdžiu, atliekamas produkto muilinimas ir neutralizacija.

20 Polimerizate yra 31,4% sausos medžiagos, jo klampumas 670 mPa.s, molekulinis svoris $M_v=132.000$.

11 pavyzdys

25 Jis atitinka 10 pavyzdžio bandymo atlikimą, tačiau yra imama 17,7 g vinilacetato. Polimerizacijos ir muilinimo metu neišsiskiria anglies dvideginis.

30 Galutiniam produkte yra 30,7 g sausos medžiagos, jo klampumas 295 mPa.s.

12 pavyzdys

35 Į polimerizacijos proceso vykdymo sistemą, atitinkančią 1 pavyzdžio bandymo atlikimą, iš anksto dedamos arba dozuojamos šios medžiagos:

Išankstinis idėjimas: 63,8 g maleininės rūgšties anhidrido, 260 g demineralizuoto vandens, 52 g 50%-nio natrio šarmo, 3,5 mg geležies(II)-amonio sulfato.

5

I tirpalas: 81,4 g akrilo rūgšties, 22 g demineralizuoto vandens, 45,1 g 50%-nio natrio šarmo, 42,1 g vinilacetato.

10 II tirpalas: 18,7 g 35%-nio vandenilio peroksido, 128,4 g demineralizuoto vandens.

Supylus II tirpalą, 85°C temperatūroje maišoma dar 1 valandą, o po to su vandens atskyrejo pagalba nudistiliuojama 10,1 g vandens ir 2,7 g vinilacetato. Tolesnis polimerizato perdirbimas atliekamas pagal 1 pavyzdžio aprašymą.

20 Galutiniame produkte yra 30,3% sausos medžiagos, jo klampumas 45 mPa.s, molekulinis svoris $M_w=11.160$.

13 pavyzdys

Čia kartojamas 6 pavyzdys su šiais pakeitimais:

25

I tirpalas susideda iš 124 g akrilo rūgšties, 30 g demineralizuoto vandens, 55,1 g 50%-nio natrio šarmo ir 117,97 g vinilacetato. Nevykdomas prapūtimas azotu.

30 Baigiant dozuoti II tirpalą, slėgis reaktoriaus viduje pakyla iki 4,7 bar. Sausos medžiagos yra 36,7%, molekulinis svoris $M_w=17.275$.

14 pavyzdys

35

Čia pagal 6 pavyzdį polimerizuojama 90°C temperatūroje aukšto slėgio reaktoriuje, prapūtimas azotu nevykdomas, naudojami kiekiai yra šie:

5 Išankstinis idėjimas: 220 g demineralizuoto vandens, 127,9 g 50%-nio natrio šarmo, 87,1 maleininės rūgšties anhidrido.

10 I tirpalas: 166,4 g akrilo rūgšties, 80 g demineralizuoto vandens, 73,9 g 50%-nio natrio šarmo, 30,6 g vinilacetato.

II tirpalas: 210 g demineralizuoto vandens, 33,7 g 35%-nio vandenilio peroksido, 2 g natrio peroksidisulfato.

15

Supylus II tirpalą, slėgis pakyla iki 1,7 bar. Tolesnis produkto perdirbimas atliekamas pagal analogiją su 6 pavyzdžiu. Polimerizate yra 34,7% sausos medžiagos, jo klampumas 320 mPa.s.

20

1 palyginamasis pavyzdys

25 Šiame pavyzdyje pagal EPO 497 611 A1 aprašytą būdą gaunamas sumuilitas trijų monomerų polimeras iš maleininės rūgšties anhidrido, akrilo rūgšties ir vinilacetato. Monomerų sudėtis atitinka išradimą atitinkančio 1 pavyzdžio sudėtį.

30 Maišomame polimerizacijos reaktoriuje 225 g metiletilketono prapučiama azotu, pašildoma iki 80°C ir pridedama 0,45 g t-butilperoksipivalato (75%-nio).

Po to 2 valandas dozuojaami 3 tirpalai.

35 I tirpalas: 42,1 g vinilacetato, 63,8 g maleininės rūgšties anhidrido, 81,4 g akrilo rūgšties.

II tirpalas: 7 g t-butilperoksipivalato, 9 g metiletilketono.

5 III tirpalas: 4,1 g merkaptacto rūgšties, 9 g metiletilketono.

Supylus tirpalus, 80°C temperatūroje dar maišoma 1 valandą ir po to nudistiliuojamas metiletilketonas.

10 Antroje gamybos būdo pakopoje 10 g susidariusio polimero verdama su 40 g vandens ir 10,3 g 50%-nio natrio šarmo per naktį, naudojant grįžtamą šaldytuvą. Po to ledine acto rūgštimi nustatomas pH=7. Baigiant tirpalas lėtai sulašinamas į 400 ml etanolio, kur
15 iškrenta polimeras. Polimeras praplaunamas etanolio ir džiovinamas.

2 palyginamasis pavyzdys

20 2 palyginamasis pavyzdys aprašo maleininės rūgšties/vinilo alkoholio kopolimero gavimą, kurio naudojama plovimo priemonių receptūroje rekomenduoja GB 1,284,815. Jis parodo, kad tokia skalbimo priemonėms svarbi polimerizatų charakteristika, kaip sugebėjimas
25 disperguoti kalcio karbonatą, taip pat yra žymiai blogesnė negu išradimą atitinkančių iš trijų monomerų sudarytų polimerų. Polimerizacijos reaktoriuje 80°C temperatūroje ištirpinama 330 g demineralizuoto vandens, 98 g maleininės rūgšties anhidrido ir 80 g
30 50%-nio natrio šarmo, prapučiama azotu. Atšaldoma iki 65°C, pridedama 68,9 g vinylacetato ir 2,5 valandos į reaktorių dozuojami du tirpalai. I tirpalas susideda iš 36,8 g natrio persulfato, ištirpinto 70 g demineralizuoto vandens, II tirpalas - iš 7,0 g natrio
35 disulfito ir 30 g demineralizuoto vandens. Baigus supylimą, 2,5 val. palaikoma iki 88°C pakelta temperatūra, po to, naudojant grįžtamą šaldytuvą, viena

valandą prie pH=11 vykdomas acetatinių grupių muilinimas natrio šarmu. Vėliau atliekama neutralizacija druskos rūgštimi. Galutiniame produkte yra 36,1% sausos medžiagos, jo klampumas 49 mPa.s.

5

15 pavyzdys

Stikliniame polimerizacijos reaktoriuje 88°C temperatūroje ištirpinama 206,6 g maleininės rūgšties anhidrido, 563,7 g distiliuoto vandens ir 303,3 g 50%-nio natrio šarmo ir pridedama 11,3 mg geležies(II)-amonio sulfato. Po to dozuojami 2 tirpalai, iš kurių pirmas susideda iš 263,7 g akrilo rūgšties, 81 g distiliuoto vandens, 117,1 g 50%-nio natrio šarmo ir 63,7 g vinilacetato ir yra dozuojamas 4 valandas. II tirpalas susideda iš 60,7 g 35%-nio vandenilio peroksido, 3,6 g natrio peroksodisulfato ir 540 g vandens, bei yra dozuojamas 4,5 valandos. Baigiant dozavimą, temperatūra pasiekia 92°C ir yra palaikoma dar 15 min. Dabar atskiriama 42,8 g distiliato. Natrio šarmu nustatomas pH=10, naudojant grįžtamą šaldytuvą muilinama 1 valandą. Vėliau neutralizuojama druskos rūgštimi. Polimerizate yra 31,5% sausos medžiagos, jo klampumas 90 mPa.s, sugebėjimas disperguoti kalcio karbonatą yra 234 mg CaCO₃/g sausos medžiagos. Molekulinis svorio vidurkis $M_w=216900$, pasidalinimo kreivėje piko maksimumas atitinka molekulinį svorį $M_p=7860$.

30

16 pavyzdys

Stikliniame polimerizacijos reaktoriuje ištirpinama 283,2 g distiliuoto vandens ir 168,5 g 50%-nio natrio šarmo ir pridedama geležies(II)-amonio sulfato. 4 valandas yra lašinami tirpalai, susidedantys iš 146,5 g akrilo rūgšties, 45 g distiliuoto vandens, 65,1 g 50%-nio natrio šarmo ir 36,2 g etilenglikolio monovinilo

35

eterio, taip pat tirpalas, susidedantis iš 33,7 g 35%-nio vandenilio peroksido ir 2 g natrio persulfato 50 g vandens. Šiuo atveju produkto temperatūra pakyla nuo 88°C iki 92°C, ir, pasibaigus supylimui, yra palaikoma dar 30 minučių. Po to sieros rūgštimi yra nustatomas pH=4, tirpalas virinamas 1 valandą, naudojant grįžtamašaldytuvą, ir pabaigoje neutralizuojamas natrio šarmu. Polimerizate yra 40,8% sausos medžiagos, sugebėjimas disperguoti kalcio karbonatą yra 283 mg CaCO_3 /g sausos medžiagos.

17 pavyzdys

Čia polimerizatas gaunamas pagal 15 pavyzdžio sudėtį su tuo pakeitimu, kad etilenglikolio monovinilo eteris ne dozuojamas, o iš anksto supilamas į reaktorių. Polimerizate yra 30,2% sausos medžiagos. Sugebėjimas disperguoti kalcio karbonatą yra 330 mg CaCO_3 /g sausos medžiagos.

18 pavyzdys

Stikliniame polimerizacijos reaktoriuje 88°C temperatūroje ištirpinama 114,8 g maleininės rūgšties anhidrido, 130 g distiliuoto vandens ir 168,5 g 50%-nio natrio šarmo, po to pridama 12,6 g geležies(II)-amonio sulfato. 4 valandas į reaktorių dozuojami du tirpalai. I tirpalas susideda iš 146,5 g akrilo rūgšties, 45 g distiliuoto vandens, 65,1 g natrio šarmo ir 35,4 g vinilacetato, II tirpalas susideda iš 67,4 g 30%-nio vandenilio peroksido, 4,0 g natrio persulfato ir 21,3 g distiliuoto vandens. Baigus supylimą, dar 30 min. maišoma 90°C temperatūroje ir po to pašalinama 33,9 g distiliato. Baigiant muilinama natrio šarmu ir neutralizuojama sieros rūgštimi. Polimerizate yra 48,6% sausos medžiagos, jo klampumas 2680 mPa.s. Molekulinis svorio vidurkis $M_v=15100$, pasidalinimo kreivėje piko

maksimumas atitinka $M_p=5200$, sugebėjimas disperguoti kalcio karbonatą yra 314 mg CaCO_3/g sausos medžiagos. Likęs maleininės rūgšties kiekis yra 190 ppm, akrilo rūgšties - 65 ppm, vinilacetato kiekis yra mažesnis už nustatymo ribą 0,1 ppm.

19 pavyzdys

18 pavyzdžio polimerizuojamo tirpalo sudėtis modifikuojama taip, kad naudojama tik 2,0 g natrio persulfato. Polimerizate yra 48,6% sausos medžiagos, jo klampumas 2540 mPa.s, molekulinio svorio vidurkis $M_w=19700$, o $M_p=8700$. Likusių monomerų kiekiai yra: 0,1% maleininės rūgšties, 65 ppm akrilo rūgšties ir < 0,1 ppm vinilacetato, 3 ppm actaldehido.

20 pavyzdys

Stikliniame polimerizacijos reaktoriuje 85°C temperatūroje ištirpinama 114,8 g maleininės rūgšties anhidrido, 313,2 g distiliuoto vandens ir 168,5 g 50%-nio natrio šarmo ir pridedama 6,3 mg geležies(II)-amonio sulfato. 4 valandas dozuojamas tirpalas, susidedantis iš 146,5 g akrilo rūgšties, 45 g distiliuoto vandens, 65,1 g 50%-nio natrio šarmo ir 35,4 g vinilacetato, taip pat 4,5 valandas dozuojamas tirpalas, susidedantis iš 33,7 g 35%-nio vandenilio peroksido, 2,0 g natrio persulfato ir 50 g vandens. Dozavimo metu temperatūra pakyla iki 96°C. Išlaikius tirpalą 90°C temperatūroje 0,5 valandos, natrio šarmu nustatomas pH=10, į tirpalą supilama 19,8 g 35%-nio vandenilio peroksido, naudojant grįžtamą šaldytuvą muilinama 1 valandą ir neutralizuojama druskos rūgštimi. Polimerizate yra 37,2% sausos medžiagos, jo klampumas 250 mPa.s. Molekulinis svoris $M_w=19400$, $M_p=6500$. Likusių monomerų kiekiai: < 10 ppm vinilacetato ir 22 ppm actaldehido.

21 pavyzdys

Iš V4A plieno pagamintame polimerizacijos reaktoriuje 88°C temperatūroje ištirpinama 114,8 g maleininės rūgšties anhidrido, 283,2 g distiliuoto vandens ir 168,5 g 50%-nio natrio šarmo, po to pridama 6,3 mg geležies(II)-amonio sulfato. Į šį tirpalą 4 valandas dozuojami 2 tirpalai. I tirpalas susideda iš 146,5 g akrilo rūgšties, 45 g distiliuoto vandens, 65,1 g 50%-nio natrio šarmo ir 35,4 g vinilacetato, II tirpale yra 33,7 g 35%-nio vandenilio peroksido, 2,0 g natrio persulfato ir 50 g distiliuoto vandens. Baigiant dozavimą, produkto temperatūra pasiekia 92°C, šioje temperatūroje dar maišoma 0,5 valandos. Po to pašalinama 34 g distiliato ir 75°C temperatūroje per tirpalą 1 valandą leidžiamas 0,5% sieros dioksidas. Pabaigoje neutralizuojama natrio šarmu. Polimerizate likusių monomerų kiekiai yra: 50 ppm maleininės rūgšties, < 10 ppm akrilo rūgšties ir < 0,1 ppm vinilacetato; sugebėjimas disperguoti kalcio karbonatą yra 320 mg CaCO₃/g sausos medžiagos.

22 pavyzdys

Iš V4A plieno pagamintame reaktoriuje 88°C temperatūroje tarpusavyje sumaišomos šios medžiagos: 114,8 g maleininės rūgšties anhidrido, 283,2 g vandens, 168,5 g 50%-nio natrio šarmo ir 6,3 mg geležies(II)-amonio sulfato. Į šį tirpalą 4 valandas dozuojami du tirpalai. I tirpale yra: 146,5 g akrilo rūgšties, 45 g distiliuoto vandens, 65,1 g natrio šarmo ir 35,4 g vinilacetato. II tirpale yra: 67,4 g 35%-nio vandenilio peroksido, 2,0 g natrio persulfato ir 21,3 distiliuoto vandens. Baigus dozavimą, dar maišoma 30 min. ir pašalinama 10,5 g distiliato, naudojant natrio šarmą šarmiškai muilinama ir neutralizuojama sieros rūgštimi. Polimerizate yra 40,4% sausos medžiagos, jo klampumas

320 mPa.s. Sugebėjimas disperguoti kalcio karbonatą yra 290 mg CaCO_3/g sausos medžiagos, molekulinio svorio vidurkis $M_w=11700$ ir pasidalinimo kreivėje piko maksimumas atitinka molekulinį svorį $M_p=3500$. Likusių monomerų kiekiai: 0,7% maleininės rūgšties, 0,08% akrilo rūgšties, < 0,1 ppm vinilacetato ir 4 ppm actaldehido.

23 pavyzdys

10

Polimerizatas pagal 1 pavyzdžio monomerų sudėtį pašildomas iki 40°C ir, panaudojant slėginę tūtą, purškiamajame džiovintuve gaunami milteliai. Džiovinimo sąlygos purškimo bokšte: 170°C įėjimo temperatūra ir 110°C išėjimo temperatūra. Polimerizato milteliai buvo baltos spalvos, birūs, juose buvo mažai dulkių ir jų tūrinis svoris 710 g/l , pagrindinė miltelių dalelių frakcija buvo tarp 100 ir $200 \mu\text{m}$. Džiovinimas purškimu nepakeitė polimerizato savybių gerai disperguoti.

20

24 pavyzdys

Stikliniame polimerizacijos reaktoriuje 85°C temperatūroje tarpusavyje ištirpinama 114,8 g maleininės rūgšties anhidrido, 283,2 g distiliuoto vandens, 168,5 g 50%-nio natrio šarmo ir 12,6 g geležies(II)-amonio sulfato. Tada imami dozuoti tirpalai: tirpalas, susidedantis iš 50,6 g vandenilio peroksido (35%-nio), 4,0 g natrio persulfato ir 35 g distiliuoto vandens, dozuojamas 4,5 valandos ir tirpalas, susidedantis iš 146,5 g akrilo rūgšties, 45 g vandens, 65,1 g natrio šarmo (50%-nio) ir 35,4 g vinilacetato, dozuojamas 4 valandas. Dozavimo metu temperatūra reaktoriuje pakyla iki 90°C . Pasibaigus dozavimui, 1,5 valandos palaikoma 90°C temperatūra, baigiant pašalinamas distiliatas, atšaldoma ir neutralizuojama natrio šarmu. Polimerizate yra 40% sausos medžiagos, jo klampumas 480 mPa.s.

25 pavyzdys

Stikliniame polimerizacijos reaktoriuje 85°C temperatūroje tarpusavyje ištirpinama 300 g polimerizato iš 20 pavyzdžio, 80,4 g maleininės rūgšties anhidrido, 168,5 g natrio šarmo (50%-nio) ir pridedama 4,0 mg geležies(II)-amonio sulfato. 4 valandas dozuojamas tirpalas, susidedantis iš 146,5 g akrilo rūgšties, 45 g distiliuoto vandens, 61,1 g natrio šarmo (50%-nio) ir 35,4 g vinilacetato, o taip pat 4,5 val. dozuojamas tirpalas, susidedantis iš 33,7 g 35%-nio vandenilio peroksido, 2,0 g natrio persulfato ir 50 g distiliuoto vandens. Baigus dozavimą, 90°C temperatūroje dar maišoma 1 valandą, pašalinama 75 g distiliato, natrio šarmu nustatomas pH=10,5, supilama 19,8 g vandenilio peroksido (35%-nio), naudojant grižtamą šaldytuvą, 1 valandą virinama ir neutralizuojama sieros rūgštimi. Polimerizate yra 42,1% sausos medžiagos, jo klampumas 980 mPa.s, sugebėjimas disperguoti kalcio karbonatą yra 270 mg CaCO₃/g sausos medžiagos.

20

26 pavyzdys - Biologinio suardomumo testas

A. 1, 2 pavyzdžio ir 15 pavyzdžio polimerizatų biologinis suardomumas buvo tikrinamas pagal modifikuotą STURM testą. Suardymo eiga atrodė taip:

25

	Išbandymo trukmė		Biologinio suardymo %	
	1 pavyzdys	2 pavyzdys	15 pavyzdys	
30 min.	1	1	-	
3 dienos	5	6	18	
7 dienos	5	6	24	
12 dienų	30	11	39	
17 dienų	66	45	-	
18 dienų	-	-	54	
21 diena	71	46	59	
26 dienos	-	-	70	
28 dienos	84	88	76	

5 B. Kitame teste pagal OECD 303A-Norm buvo tiriamas polimero pašalinimas, esant nutekamųjų vandenų šlamui. Čia buvo 28 dienų intervale tiriamas ištirpusios anglies kiekio sumažėjimas. Po 28 dienų buvo pašalinta 99% 15 pavyzdžio polimero. Rezultatas parodo puikias išradimą atitinkančio polimero pašalinimo galimybes, esant nutekamųjų vandenų šlamui.

10 C. Biologinis suardymas (kitas suardymo testas pagal komposto metoda).

15 Kontroliuojamas kompastinio biologinio suardymo testas (ASTM D 5338/92) yra optimizuotas intensyvaus aerobinio kompostavimo metodo modeliavimas, kuriame yra nustatomas bandomosios medžiagos biologinis suardymas sausomis aerobinėmis sąlygomis. Inokuliatas yra stabilizuotas ir subrandintas kompostas, kuris gaunamas iš tikrų komunalinių atliekų frakcijų. Bandomasis 20 junginys sumaišomas su inokuliatu ir patalpinamas į pastovius parametrus palaikanti reaktorių, esant optimalioms deguonies, temperatūros ir drėgmės sąlygoms intensyviai vykdomas kompostavimas. Aerobinio biologinio suardymo metu stebimas anglies dvideginio 25 susidarymas. Biologinis suardymas procentais gali būti apskaičiuotas kaip procentinis anglies, esančios bandomajame junginyje, kiekis, virtęs dujine mineraline anglimi, susidarant CO₂.

Bandinys	Biologinio suardymo %
1 pavyzdys	66
2 pavyzdys	68
20 pavyzdys	89
Celiuliozė	88

27 pavyzdys - odos gamyba

- 5 Išradimą atitinkančių polimerizatu tinkamumas odos gamybai parodomas žemiau pateiktame odos galutinio rauginimo pavyzdyje. Vertinimo kriterijais buvo pasirinkti odos minkštumas, gerosios odos pusės stiprumas ir užpildymas. Lyginant su pardavime esančia, poliakrilo rūgšties pagrindu pagaminta, galutinio rauginimo priemone, buvo išbandytas 1 pavyzdžio
- 10 polimerizatas ir gautas šis rezultatas:

	Polimeras pagal 1 pavyzdį	Prekyboje esantis polimerizatas
Minkštumas*	3-4	3-4
Gerosios odos pusės stiprumas*	3	2-3
Užpildymas	2,1 mm	2,0-2,1 mm

* Įvertinimo skalė yra 1-6, kur 1 yra geriausias įvertinimas

28 pavyzdys - Sugebėjimo disperguoti kalcio karbonatą nustatymas

- 15 Esminis kopolimerų požymis plovimo ir valymo priemonėse yra sugebėjimas užkirsti kelią sunkiai tirpių žemės šarminių ir sunkiųjų metalų druskų nuosėdų susidarymui, kurios būna, pvz., inkrustacijų ant skalbinių
- 20 priežastimi. Sugebėjimas disperguoti kalcio karbonatą (CCDK) / pagal Richter, Winkler "Tenside Surfactants" 24 (1987) psl. 213-216 / buvo nustatomas taip:

- 25 1 g produkto ištirpinamas 100 ml vandens ir pridedama 10 ml 10%-nio natrio karbonato tirpalo. Natrio šarmu nustatomas pH=11 ir titruojama 0,25 ml kalcio acetato tirpalu iki pirmo ilgai nepranykstančio drumstumo pasirodymo. Duomenys apie CCDK pateikiami mg CaCO₃/g sausos medžiagos.

Pavyzdžio Nr.	CCDK/mg CaCO_3 /g sausos medžiagos/
1	273
2	239
3	248
4	216
5	220
6	228
7	244
8	201
9	238
10	277
11	275
12	196
13	212
14	236
15	234
16	283
17	330
18	314
21	320
22	290
1 palyginamasis pavyzdys	135
2 palyginamasis pavyzdys	129
Pardavime esantis produktas maleino rūgšties/akrilo rūgšties pagrindu	258

Remiantis palyginamaisiais pavyzdžiais parodoma, kad pagal EP 0 497 611 A1 pagaminti, o taip pat žinomi kopolimerizatai pasižymi blogesniu sugebėjimu disperguoti CaCO_3 , negu išradimą atitinkantys produktai.

29 pavyzdys - Atsparumo kietam vandeniui nustatymas

I 33,6° dH (grynas kalcio kietumas) bandyminį vandenį supilamas tam tikras 10%-nio polimero tirpalo, 5

- minutes paverdama ant kaitinimo plytelės ir po to optiškai įvertinamas skaidrumas, opalescencija ir drumstumas. Varijuojant kopolimero kiekį, buvo nustatoma produkto (sausos medžiagos) koncentracija gramais litrui kieto vandens, kuriai esant skaidriame tirpale atsiranda drumstumas/opalescencija.

- Rezultatai aiškiai rodo, kad, naudojant išradimą atitinkančius polimerizatus, pasiekama veiksminga nuovirų arba kitų nuosėdų inhibicija, arba trukdoma susidaryti kieto vandens sudėtinių dalių nuosėdoms.

Produktas pavyzdys	Atsparumas kietam vandeniui skaidrus, esant (g sausos medžiagos/l)
1	1,5
2	1,5-2,0
3	2,0-2,5
5	2,0
Lavoral S 312 (pardavime esantis Cheminio fabriko Stockhausen GmbH produktas poliakrilo rūgšties pagrindu)	1,5-2,0
Pardavime esantis produktas maleininės rūgšties/akrilo rūgšties kopolimero pagrindu	2,0

30 pavyzdys - Plovimo bandymas

- Išradimą atitinkančių polimerizatus plaunamasis veikimas buvo tikrinamas naudojant medvilninį audinį. Bandomųjų audinių plovimo bandyme polimerizatai buvo dedami į befosfatinės plovimo priemonės receptūrą. Įvertinimui buvo nustatomas kalkių kiekis bandomajame audinyje po 10 plovimo ciklu ir palyginamasis su kalkių kiekiu bandomuosiuose audiniuose, kur plovimo bandymas buvo atliekamas nepridedant kopolimerizato. Polimero

instrukcija inhibuojančio veikimo matas buvo kalkių kiekio, sumažėjusio naudojant polimerizato priedą, dalmuo iš kalkių kiekio, gauto nenaudojant polimerizato priedą. Palyginimo tikslams buvo panaudotas pardavime esantis kopolimerizatas, susidedantis iš 70% akrilo rūgšties ir 30% maleininės rūgšties. Plovimo priemonės receptūra buvo ši:

- 7,0% LAS
- 10 -2,0% etoksinto C 13/15 alkoholio (7 mol Eo)
- 2,0% muilo
- 3,0% natrio silikano
- 27,0% ceolito A
- 1,0% karboksimetilceliuliozės
- 15 -10,0% natrio karbonato
- 18,0% natrio sulfato
- 20,0% natrio perborato
- 4,0% polimerizato (1 pavyzdžio arba esančio pardavime) sausos medžiagos
- 20 3,0% vandens

Polimerizatas	Inkrustacijos inhibicija
---------------	--------------------------

1 pavyzdys	0,51
------------	------

Pardavime esantis produktas	0,49
-----------------------------	------

*Įvertinimo intervalas: 0-1,

25 1,0 reiškia visišką trukdymą susidaryti inkrustacijai (nusėsti kalkėms) ant audinio

30 0 reiškia, kad, pridėjus polimerizato priedą, kalkių nesumažėja. Plovimo bandymų rezultatas rodo, kad išradimą atitinkantys polimerai befosfatinėse plovimo priemonėse pasižymi geru inkrustacijas inhibuojančiu veikimu, ir, tuo pačiu, yra palyginami arba geresni už pardavime esančius polimerus.

31 pavyzdys - Hidrofilinio sugebėjimo suspenduoti matavimas

- 5 Skalbimo priemonių sudėtinių dalių sugebėjimas išnešti nešvarumus gali būti charakterizuotas, nustatant hidrofolinį sugebėjimą suspenduoti.. Šiuo atveju sugebėjimo išnešti nešvarumus matas yra sugebėjimo suspenduoti palyginimas su miltelių pavidalo geležies oksido sugebėjimu suspenduoti. Sugebėjimo suspenduoti
- 10 nustatymas atliekamas fotometriškai matuojant drumstumą suspensijos, sudarytos iš bandomosios medžiagos, geležies oksido pigmento ir tenzido MARLON A (firmos Hüls AG, M_{ar} l alkilbenzolsulfonatas). Plakimo cilindre intensyviai suplakamas vandeninis bandomosios medžiagos
- 15 tirpalas, geležies oksidas bei MARLONA priedas ir po 24 valandų fotometriškai nustatomas tada stebimo drumstumo intensyvumas. 1 cm kiuvetėje prie 450 nm matuojamas sugėrimas E_{450} . Gautos sugėrimo reikšmės atspindi hidrofilinio sugebėjimo suspenduoti mastą. Produktai,
- 20 pasižymintys aukštu sugebėjimu suspenduoti, stabilizuoja pigmentus vandeninėje fazėje ir turi aukštas sugėrimo reikšmes.

Produktas	Sugėrimas E_{450}
21 pavyzdžio polimerizatas	40
Pardavime esantis maleininės rūgšties/akrilo rūgšties kopolimeras	6

- 25 Rezultatas rodo, kad išradimą atitinkantis polimeras pasižymi labai geru hidrofiliniu sugebėjimu suspen-duoti, tuo tarpu kai pardavime esantis polimeras, naudojamas skalbimo priemonių sferoje, pasižymi aiškiai blogesnėmis savybėmis.

32 pavyzdys - Kalcio ir magnio druskų nuosėdų susidarymo inhibicijos matavimas

Išbandoma, ar vandens virkuliacijos procese kopolimerinių karboksilatų pridėjimas inhibuoja kristalų augimą ir, tuo pačiu, neleidžia susidaryti karbonatų nuosėdoms.

5

I bandomąjį vandenį, turintį kalcio ir magnio hidrokarbonatų ištirpintoje formoje ($5,36 \text{ mmol Ca}^{2+}/\text{l}$, $1,79 \text{ mmol Mg}^{2+}/\text{l}$, $10 \text{ mmol CO}_3^{2-}/\text{l}$), pridedama 5 ppm kopolimero ir, esant pastoviam pratekėjimo greičiui, vanduo leidžiamas per Dimrotho šaldytuvo stiklinę spiralę, termostatuojama 75°C temperatūroje. Šiuo atveju stiklinėje spiraleje, kaip taisyklė, susidaro kalcio ir magnio karbonatų nuosėdos. Po to jos ištirpinamos rūgštyje ir nustatomos kompleksometriškai. Po to imamas santykis nuosėdų, gautų esant kopolimerui ir be jo.

10

15

Polimerizatas	Liekama šaldytuve,		Inhibicijos	
	Ca	mg Mg	Ca	Mg%
be	57	36	-	-
1 pavyzdys	9	6	84	83
15 pavyzdys	10	8	82	78
20 pavyzdys	7	5	88	86
Pardavime esantis maleininės rūgšties/akrilo rūgšties kopolimerizatas	11	9	80	75

Išradimą atitinkantys kopolimerizatai pasižymi gera inhibicine elgsena kalcio ir magnio karbonatų druskų atžvilgiu. Ši savybė ypač naudinga, pvz. plovimo procesuose ir šalto vandens cirkuliacijos procesuose. Maleininės rūgšties/akrilo rūgšties kopolimerai pasižymi blogesne inhibicine elgsena.

20

25

33 pavyzdys - Dispergavimo bandymai

- 5 Tam, kad galima būtų parodyti disperguojanti išradimą atitinkančių polimerų poveikį pigmento suspensijoms, vandeninis kopolimero tirpalas (pH=12) buvo maišomas pilant talką (Finntalc C 10, Firma OMYA), kol pigmento koncentracija nepasiekdavo 66%, o po to būdavo matuojamas klampumas iš karto ir po 7 dienų ir 1-6 balų skalėje įvertinamas išmaišomumas. Technikos stoviu buvo
- 10 pasirinkta kombinacija iš POLYSALZ S/LUMITEN P-T (Firma akcinė bendrovė BASF). Pridedamas dispergavimo priemonės kiekis buvo 0,2% pigmento visiškai sausos medžiagos, arba POLYSALZ/LUMITEN atveju, atitinkamai, praktikoje įprastos koncentracijos - 0,15/1% pigmento
- 15 visiškai sausos medžiagos.

Dispergatorius Slurry klampumas (mPa.s, Išmaišomumas
Brookf., 100rpm) 1: labai geras
iš karto po 7 dienų 6: labai blogas

1 pavyzdys	440	210	3
POLYSALZ S/ LUMITEN PT	280	340	3

34 pavyzdys - 22 pavyzdžio išradimą atitinkančio polimero panaudojimas balintojo stabilizatoriumi

- 20 A. Žaliavinio pluošto balintojas

- Receptūra:
- 25 1,0 g/l Sulfaton UNS naujas
 0,8 g/l magnio chlorido
 5,0 g/l 22 pavyzdžio polimerizato
 15,0 ml/l 50%-nio natrio šarmo
 35,0 ml/l 35%-nio vandenilio peroksido

- 30 Supilamas minkštas vanduo; maišant, išvardinta tvarka, supilamos sudėtinės receptūros dalys.

Prieš pilant natrio šarmą (50%-ni) ir vandenilio peroksida (35%-ni), polimerizatas ištirpinamas vandenyje.

- 5 Metodo stadijos atitinka nepertraukiamo pagalvėlės - vandens garų įrenginio pavyzdį:

Gaminio impregnavimas balinimo tirpalu

- 10 Impregnavimo sekcija, gaminio judėjimo greitis 20 m/min.

Nuspaudimas iki 70-80% sugerto tirpalo kiekio

- 15 Veleninis nuspaudėjas

Garinimas, 98°C sotūs garai, 20 min.

uždaras apatinis garintuvas

20

Išplovimas 4 plovimo sekcijose

1. plovimo sekcija: 90°C

25

2. plovimo sekcija: 60°C

1-2 ml/l Solopol POE (peroksido pašalintojas)

3. plovimo sekcija: 40°C

30

4. Plovimo sekcija: šaltas

Džiovinimas

35

Atlikimas laboratoriniame bandyme:

Impregnavimas mirkymo mašinoje, tirpalo sugėrimas 81,5%

Veleno spaudimas: 1,8 bar.

Garinimas 98°C sočiais garais, 20 min.

5 karštas ir šaltas skalavimas, po 10 min.

Džiovinimas

10 pasiektas išbalinimo laipsnis: 81,5%, išmatuotas
Elrepho prietaisu, 7 filtras (Sulfaton UNS naujas ir
Solopol POE yra pardavime esantys firmos Stockhausen
GmbH gaminiai)

15 B. Vandens kietumo poveikis 22 pavyzdžio polimerizato
sugebėjimui stabilizuoti balinimo tirpalus

Receptūra: 1,0 g/l Sulfaton UNS naujas
x g/l magnio chloridas vandens kietumo
sudarymui
20 3,5 g/l 22 pavyzdžio polimerizatas
9,2 g/l 50%-nis natrio šarmas
35,0 ml/l 35%-nio vandenilio peroksido

Išbandymo temperatūra: 80°C

25 Išbandymo trukmė: 180 min.

Prietaisas: Zeltex

30 Titruojamas kiekis: 10 ml

Titravimo tirpalas: 0,1 n kalio permanganato tirpalas

Laikas, min.	esant 16° dH		esant 20° dH	
	Vonioje esančio H ₂ O ₂ kiekis, ml	Procentai	Vonioje esančio H ₂ O ₂ kiekis, ml	Procentai
0	36,2	100,0	35,3	100,0
30	30,8	85,1	32,9	93,3
60	29,2	80,8	31,7	89,8
90	28,2	77,9	29,9	84,7
120	25,9	71,5	27,1	76,8
150	25,0	69,0	26,1	74,0
180	24,5	67,7	18,8	67,7

35 pavyzdys - Plovimo bandymai su befosfatinėmis ir
beceolitinėmis receptūromis

- 5 Išskirtinis išradimą atitinkančių polimerizatu
plaunamasis veikimas parodytas kituose plovimo
bandymuose, naudojant befosfatinės ir beceolitinės
plovimo priemonių receptūras. Palyginimui buvo paimtas
pardavime esantis maleininės rūgšties/akrilo rūgšties
10 kopolimerizatas (30/70 svorio %). Bandomasis
medvilninis audinys buvo plaunamas buitinėje skalbimo
mašinoje 95°C temperatūroje, naudojant 13o dH vandenį;
po 12 plovimo ciklų buvo tiriamas atbalinimas ir
inkrustacija. Plovimo priemonės receptūra buvo ši:

15

- 6% alkilbenzolsulfonato
- 5% C 13-riebojo alkoholio etoksilato (7 mol EO)
- 5% miltelių formos muilo
- 25% natrio karbonato
- 20 4% natrio sulfato
- 15% natrio perborato
- 25% natrio hidrokarbonato
- 5% natrio metasilikato
- 10% kopolimero (100%-nio)

25

Polimerizatas	Atbalinimas %	Kalkių likutis %
22 pavyzdys	86	0,4
Pardavime esantis produktas	86	0,85
be	58	4,35

Išradimą atitinkantys polimerai pasižymi puikiu plaunamuoju poveikiu ir aiškiai pirmauja prieš kopolimerus akrilo rūgšties/maleininės rūgšties pagrindu.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Biologiškai suardomi, plovimo ir valymo priemonėms tinkami polimerai iš polimerizuotų monoetileno tipo nesočių dikarboninių rūgščių ir/arba jų druskų, polimerizuotų monoetileno tipo nesočių monokarboninių rūgščių ir/arba jų druskų ir polimerizuotų monoetileno tipo nesočių monomerų, kurie po hidrolizės arba sumuilinimo gali virsti monomeriniais vienetais su
- 5
- 10 viena arba keliomis prie C-C grandinės kovalentiškai prisijungusiomis hidroksilo grupėmis ir, esant reikalui, kitų polimerizuotų, galinčių radikaliniu būdu kopolimerizuotis, monomerų, b e s i s k i r i a n t i s
- 15 tuo, kad jie susidaro radikalinės polimerizacijos ir hidrolizės arba sumuilinimo vandeninėje terpėje metu ir pasižymi biologinio suardymo laipsniu $> 60\%$ (BOD) po 28 dienų.
2. Biologiškai suardomi, plovimo ir valymo priemonėms
- 20 tinkami polimerai pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jie sudaryti iš
- a) 10-70 svorio % monoetileno tipo nesočių C 4-8-dikarboninių rūgščių arba jų druskų,
- 25
- b) 20-85 svorio % monoetileno tipo nesočių C 3-10-monokarboninių rūgščių arba jų druskų,
- c) 1-50 svorio % paprastų nesočių monomerų, kurie po
- 30 hidrolizės arba sumuilinimo gali virsti monomeriniais vienetais su viena arba keliomis prie C-C grandinės kovalentiškai prisijungusiomis hidroksilo grupėmis ir
- d) 0-10 svorio % kitų, galinčių radikaliniu būdu
- 35 kopolimerizuotis, monomerų, kur monomerų nuo a) iki d) suma yra 100 svorio %.

3. Biologiškai suardomi, plovimo ir valymo priemonėms tinkami polimerai pagal 1 ir 2 punktus, b e s i s k i - r i a n t y s tuo, kad jie sudaryti iš

- 5 a) pagrindinai 20-60 svorio %, ypač pirmenybę turinčių 25-55 svorio % monoetileno tipo nesočių C 4-8-dikarboninių rūgščių arba jų druskų,
- 10 b) pagrindinai 25-60 svorio %, ypač pirmenybę turinčių 30-60 svorio % monoetileno tipo nesočių C 3-10-monokarboninių rūgščių arba jų druskų,
- 15 c) pagrindinai 4-40 svorio %, ypač pirmenybę turinčių 8-30 svorio % paprastų nesočių monomerų, kurie po hidrolizės arba sumuulinimo gali virsti monomeriniais vienetais su viena arba keliomis prie C-C grandinės kovalentiškai prisijungusiomis hidroksilo grupėmis ir
- 20 d) 0-10 svorio % kitų, galinčių radikaliniu būdu kopolimerizuotis, monomerų, kur monomerų nuo a) iki d) suma yra 100 %.

4. Biologiškai suardomi, plovimo ir valymo priemonėms tinkami polimerai pagal 1-3 punktus, b e s i s k i - r i a n t y s tuo, kad jie kaip:

- 25 a) monomerų komponentus turi maleininę rūgštį, itakono rūgštį ir fumaro rūgštį arba jų druskas;
- 30 b) monomerų komponentus turi akrilo arba metakrilo rūgštį arba jų druskas;
- 35 c) monomerų komponentus turi vinilacetatą, vinilpropionatą, etilenglikolio monovinilo eterį ir/arba metilvinilo eterį.

5. Biologiškai suardomi plovimo ir valymo priemonėms tinkami polimerai pagal 1-4 punktus, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jie susidaro radikalinės polimerizacijos ir hidrolizės arba sumuulinimo vandeninėje terpėje metu ir pasižymi biologinio suardymo laipsniu $> 60 \%$ (BOD) po 28 dienų.

6. Biologiškai suardomų, plovimo ir valymo priemonėms tinkamų polimerų gavimo būdas iš monoetilenų tipo nesočių dikarboninių rūgščių ir/arba jų druskų ir/arba dikarboninių rūgščių anhidridų, monoetilenų tipo nesočių monokarboninių rūgščių ir/arba jų druskų ir paprastų nesočių monomerų, kurie po hidrolizės arba sumuulinimo gali virsti monomeriniais vienetais su viena arba keliomis prie C-C grandinės kovalentiškai prisijungusiomis hidroksilo grupėmis ir, esant reikalui, kitų monomerų, galinčių radikaliniu būdu polimerizuotis, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad polimerus gauna radikalinės polimerizacijos ir hidrolizės arba sumuulinimo vandeninėje terpėje metu, kurie pasižymi biologinio suardymo laipsniu $> 60 \%$ (BOD) po 28 dienų.

7. Biologiškai suardomų, plovimo ir valymo priemonėms tinkamų polimerų gavimo būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad polimerizaciją vykdo vandeniniame tirpale 40-180°C temperatūroje, geriau 60-120°C temperatūroje.

8. Biologiškai suardomų, plovimo ir valymo priemonėms tinkamų polimerų gavimo būdas pagal 6 ir 7 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad i reakcijos inda iš anksto kartu supila dikarbonines rūgštis, dikarboninių rūgščių anhidridus ir nors dalį hidrolizuojamų arba sumuulinamų monomerų kiekio, o likę monomerai pridedami polimerizacijos metu ir polimerizaciją vykdo uždareame reaktoriuje.

9. Biologiškai suardomų, plovimo ir valymo priemonėms tinkamų polimerų gavimo būdas pagal 6-8 punktus, b e-
s i s k i r i a n t i s tuo, kad dikarboninės rūgšties
anhidridą prieš polimerizaciją hidrolizuoja ir nors
5 dalinai neutralizuoja.

10. Biologiškai suardomų, plovimo ir valymo priemonėms
tinkamų polimerų gavimo būdas pagal 6-9 punktus, b e-
s i s k i r i a n t i s tuo, kad kaip:

10

a) monomerų komponentai naudojami maleininė rūgštis,
maleininės rūgšties anhidridas, itakono rūgštis,
itakono rūgšties anhidridas ir fumaro rūgštis arba jų
druskos;

15

b) monomerų komponentai naudojami akrilo arba metakrilo
rūgštis arba jų druskas;

20

c) monomerų komponentai naudojami vinilacetatas,
vinilpropionatas, etilenglikolio monovinilo eteris
ir/arba metilvinilo eteris.

25

11. Biologiškai suardomų, plovimo ir valymo priemonėms
tinkamų polimerų gavimo būdas pagal 6-10 punktus, b e-
s i s k i r i a n t i s tuo, kad hidrolizę arba
sumuilinimą šarminių metalų hidroksidais, esant
vandenilio peroksidui, arba sieros dioksidui, atlieka
po polimerizacijos.

30

12. Polimerizatų pagal 1-11 punktus panaudojimas priedu
arba komponentu plovimo priemonėse.

35

13. Polimerizatų pagal 1-11 punktus panaudojimas priedu
valymo priemonėse.

14. Polimerizatu pagal 1-11 punktus panaudojimas pirminiame medvilnės apdorojime, visų pirma virinant, brinkinant ir balinant.
- 5 15. Polimerizatu pagal 1-11 punktus panaudojimas balintojo stabilizatoriumi.
16. Polimerizatu pagal 1-11 punktus panaudojimas priedu arba pagalbine plovimo priemone dažymo procesuose.
- 10 17. Polimerizatu pagal 1-11 punktus panaudojimas pagalbine priemone spausdinant ant tekstilės.
18. Polimerizatu pagal 1-11 punktus panaudojimas priedu
15 tekstilės pluoštų glituose.
19. Polimerizatu pagal 1-11 punktus panaudojimas pagalbine priemone odos gamyboje.
- 20 20. Polimerizatu pagal 1-11 punktus panaudojimas pagalbine priemone odos gamyboje mirkant, kalkinant, visų pirma plovimo procesuose po kalkinimo ir ypač nukalkinant ir CO₂ nukalkinimui.
- 25 21. Polimerizatu pagal 1-11 punktus panaudojimas pirminiame odos rauginime, odos rauginime ir papildomame odos rauginime.
22. Polimerizatu pagal 1-11 punktus panaudojimas
30 vandens kietumo inhibicijai ir priemone prieš nuosėdų susidarymą.
23. Polimerizatu pagal 1-11 punktus panaudojimas dispergavimo priemonėse.