

(19)



(10) **LT 4955 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **4955**

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 3/39**
C11D 3/395

(21) Paraiškos numeris: **2000 092**

(22) Paraiškos padavimo data: **2000 10 02**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2002 04 25**

(45) Patent paskelbimo data: **2002 10 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Edita MAŽONIENĖ, LT
Ramunė MATIUKAITĖ, LT
Rima ŽEMAITAITIENĖ, LT

(73) Patent savininkas:

Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 3006 Kaunas, LT
Viešoji įstaiga "Kauno technologijos universiteto aplinkosaugos ir švarių technologijų centras", K. Griniaus g. 2, 3026 Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis:

Aurelija ŠIDLAUSKIENĖ, K. Būgos g. 29-1, 3000 Kaunas, LT

(54) Pavadinimas:

Koloidinė kompozicija, turinti peroksosulfato, jos gavimo būdas ir panaudojimas

(57) Referatas:

Koloidinė kompozicija priskiriama buitinės chemijos ir tekstilės apdailos preparatų gamybos sričiai.
Koloidinė kompozicija susideda iš, masės %:
amonio peroksosulfato - 2-20
natrio arba kalio chlorido - 0-8
polidimetildialilamonio chlorido (MM <70000) - 3-30,
esant poliketvirtinės amonio druskos ir peroksosulfato masių santykiui 1:(0,6-0,7).
Koloidinę kompoziciją gauna, kai vandeniniame poliketvirtinės amonio druskos tirpale ištirpina vienvalečio metalo chloridą, po to jį lėtai maišant supila paruoštą vandeninį amonio peroksosulfato tirpalą ir lėtai

LT 4955 B

maišo, kol atsiranda ir neišnyksta balzgana tirpalo spalva. Koloidinės perokso sulfato turinčios kompozicijos gali būti naudojamos plovimui, balinimui, dėmių valymui arba dezinfekavimui.

Išradimas priskiriamas buitinės chemijos ir tekstilės apdailos preparatų, kuriuos galima panaudoti plovimo–balinimo–dėmių valymo–dezinfekavimo tikslams, gamybos technologijoms.

Balinimo praktikoje vis plačiau taikomos sutirštintos baliklių kompozicijos, nes jas patogiau dozuoti, taip pat ir naudoti dideliems daiktams, kurių negalima pamerkti į tirpalą, bei nehorizontaliems paviršiams valyti.

Žinomos netirpių organinių peroksirūgščių suspensijos, kurios lengvai sutirštinamos, naudojant krakmolo darinius [žr. JAV patentą, Nr. 4017412, Int. cl. D 06L 3/02, C11D 3/395, 1977], ksanteno ir agaro grupės polisacharidus [žr. JAV patentą Nr 4879057, Int. cl. C11D 7/18, C11D 7/38, C11D 7/56, 1989], anijoninių ir katijoninių detergentų mišinius [žr. JAV patentą Nr 4642198, Int. cl. C11D 3/395, 1987], sintetinius polimerus, turinčius hidrofilinių ir hidrofobinių grupių [žr. JAV patentą Nr 4992194, Int. cl. C11D 3/37, C11D 3/39, 1991; JAV patentą Nr 5073285, Int. cl. C11D 7/35, C11D 7/56, 1991]. Natrio perborato tetrahidrato miltelius siūloma [žr. JAV patentą Nr 5102571, C11D 7/54, C11D 7/18, C11D 3/95, C11D 15/12, 1992] sutirštinti ksanteno ar galaktomano tirštikliais, pridedant silikatų.

Taip pat žinoma, kad galima sutirštinti ir vandenyje tirpių baliklių tirpalus: vandenilio peroksido tirpalą, naudojant detergentus [žr. JAV patentą Nr 4130501, Int.cl. C01B 15/02, 1978], peroksikarboksilinių rūgščių ($C = 2 \div 6$) tirpalus – polisacharidų tirštiklius, juos dar sutinklinus boro rūgštimi, boratais, karbamidu [žr. JAV patentą Nr 5597791, Int.cl. C11D 3/22, C11D 3/3/39, C11D 3/395, C11D 7/38, 1997]. Skystos klampios peracto rūgšties turinčios kompozicijos taip pat gaunamos [žr. JAV patentą Nr 5296239, Int.cl. A01N 39/00, A62D 3/00, 1994] pridedant mažiausiai 1 tirštiklį, o jos skilimo sulėtinimui – stabilizatorius ir laisvųjų radikalų gaudiklius (fenolio darinius).

Šių kompozicijų trūkumai tie, kad minėti tirštikliai, ypač polisacharidų dariniai, negali būti taikomi stiprių oksidatorių tirpalų sutirštinimui, nes jų poveikyje destruguoja, skystėja, o pats baliklis skyla ir praranda dalį savo aktyvumo. Be to,

naudojami priedai (tinklinimo agentai, stabilizatoriai arba laisvųjų radikalų gaudikliai) yra kenksmingi juos vertinant ekologiniu požiūriu.

Artimiausi pateiktam išradimui yra neorganinių peroksosulfatų, kurie yra stiprūs oksidatoriai, tirpalai. Jų vandeninį tirpalą siūloma naudoti audinių balinimui [žr. WO patentą Nr 9923197, Int.cl. C11D 3/39, D06L 3/02, 1999]. Toks tirpalas skiedžiamas vandeniu iki reikiamos koncentracijos ir jame audinys yra mirkomas. Jis gerai išvalo dėmes, nepažeidžia pluošto ir nekeičia dažyto audinio spalvos. Vandeninis neorganinio peroksosulfato tirpalas pagal minėtą patentą yra šio išradimo prototipas.

Tačiau vandeniniai peroksosulfatų tirpalai yra nestabilūs [žr. kn.: Краткая химическая энциклопедия, т. 1, 1961, p. 208], greit skyla ir palaipsniui netenka savo balinančio aktyvumo. Be to, skystą baliklio tirpalą nepatogu dozuoti, valant dėmes, plaunant didelius daiktus ar valant horizontalius paviršius.

Literatūroje nerasta būdo, kaip pagaminti tirštas vandenines neorganinių peroksosulfatų kompozicijas. Šie labai stiprūs oksidatoriai reaguoja su daugeliu organinių tirštiklių, juos destruguoja, o patys palaipsniui praranda savo aktyvumą.

Pateikiamo išradimo tikslas – gauti stabilias koloidines peroksosulfato turinčias sistemas, įjungiant peroksosulfatus į mažai tirpius arba netirpius polielektrolitų kompleksus, taip juos “konservuojant”, stabilizuojant ir padidinant jų efektyvumą dažytų gaminių plovimo-valymo procesuose.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad naudojamos vandeninės kompozicijos, turinčios 2÷20 masės % amonio peroksosulfato $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 3÷30 masės % polidimetil-dialilamonio chlorido (PDMDAACl), kurio molekulinė masė $(\overline{MM}) \leq 70000$, 0÷8 masės % vienvalečio metalo chlorido, esant peroksosulfato ir poliketvirtinės amonio druskos masių santykiui $(0,6\div0,7):1$. Jos paruošiamos vandeniniame katijoninio polimero tirpale ištirpinant mažamolekulę druską, po to į jį lėtai supilant iš anksto paruoštą vandeninį peroksosulfato tirpalą ir lėtai maišant, kol atsiranda ir nebeišnyksta balta spalva. Po to kompozicijos gali būti paliekamos ramybės būsenoje.

Išradimo teiginius patvirtina 1-3 lentelėse pateikti duomenys: 1 lentelėje parodyta, kaip kinta kompozicijų konsistencija priklausomai nuo jų sudėties, iš 2 lentelės duomenų matyti, kad siūlomos kompozicijos apsaugo baltus audinius ar baltą jų foną nuo sutepimo mirkant kartu su spalvotais skalbiniais, o 3 lentelėje pateikti įvairios kilmės dėmių valymo jomis rezultatai.

Remiantis 1 lentelės duomenimis matome, kad keičiant reagentų koncentracijas, polimero molekulinės masės dydį, galima gauti trapius gelius, įvairaus tirštumo pastas, išsisluoksniuojančias dispersijas arba skaidrius tirpalus. Išradimo tikslas yra gelių ir stabilų pastų, iš kurių neišsiskirtų skystis, gavimas. Stabilias koloidines kompozicijas galima pagaminti, tik esant peroksosulfato – katijoninio polimero masių santykiui $(0,6 \div 0,7):1$. Kai yra baliklio perteklius (pvz., 1 lent., Nr.8), gaunamos besisluoksniuojančios dispersijos ir atsiranda Cl_2 kvapas. Jei peroksosulfato nepakanka (Nr. 14, 15), skystis nesidrumsčia ir nebalzganėja – koloidai nesusidaro.

Geliai susidaro, jei polimero koncentracija sistemoje viršija 12-13 %. Koncentruotesnes negu 1 lentelėje parodyta kompozicijas (maksimaliai 20 % APS ir 30 % PDMDAACI) dėl didelės klampos maišant sunku homogenizuoti. Kai PDMDAACI mažiau nei 12 %, gaunamos baltos spalvos pastos. Jų stabilizavimui reikalingos mažamolekulės chlorido formos druskos (NaCl, KCl). Druskų reikia dėti tuo daugiau, kuo mažesnės APS ir PDMDAACI koncentracijos. Pastarosioms pasiekus $2,5 \div 4$ masės procentų ribą, priklausomai nuo polimero $\overline{MM}$, susidarydavo arba labai skysta vandeninė dispersija, arba skystis išlikdavo skaidrus.

Koloidines sistemas lengviausiai galima pagaminti, naudojant mažesnės molekulinės masės katijoninę poliketvirtinio amonio druską. Kai polimero $\overline{MM} > 70000$, kompozicijas sunku homogenizuoti (1 lent.), nes gaunama varškės pavidalo masė yra linkus sušokti į gumulus.

Ruošiant koloidines kompozicijas svarbus reagentų supylimo eiliškumas. Druską reikia pilti į polimero tirpalą ir jame maišant ištirpinti, tik po to lėtai maišant supilti atskirai paruoštą vandeninį peroksosulfato tirpalą. Supilant druską paskiausiai, dažnai nepavyksta gerai homogenizuoti sistemos.

Siūlomos koloidinės baliklio turinčios kompozicijos gali būti naudojamos įprastiniams valymo – balinimo – dezinfekavimo tikslams. Jas galima naudoti vienas arba derinti su plovikliais. Pažymėtina, kad siūlomos kompozicijos, priešingai negu prototipu imtas vandeninis peroksosulfato tirpalas, apsaugo margintų gaminių foną nuo sutepimo arba baltus gaminius, juos mirkant kartu su neatspariai nudažytais spalvotais skalbiniais. Tai iliustruoja 2 lentelėje pateikti duomenys.

Eil. Nr.	APS %	PDMDAACI		APS/ PDMDAACI	NaCl %	Konsistencija
		MM	%			
1	20	2000	29	0,7	0	Trapus gelis
2	12,9		19,7	0,7	0	Trapus gelis
3	9,1		13	0,7	0	Pasta, virš jos po ilgesnio laiko gali atsirasti ~7% nuo jos tūrio skysčio
4	8,4		12	0,7	0	Greitai išsisluoksniuojanti pasta
5	8,5		12,2	0,7	2,4	Stabili pasta
6	2,5		3,5	0,7	5,6	Skysta stabili pasta
7	2,9		4,1	0,7	4,8*	Skysta stabili pasta
8	1,3		1,8	0,7	7,6	Balzgana vandeninė dispersija
9	17,5	5000	25	0,7	0	Trapus gelis
10	12,2		17,5	0,7	0	Pasta + ~5% skysčio
11	10,0		12	0,8	2,4	Išsisluoksniuojanti pasta, Cl ₂ kvapas
12	8,5		12,2	0,7	2,4	Stabili pasta
13	6,9		12	0,6	2,5	Stabili pasta
14	6,5		12,5	0,5	2,5	Skaidrus skystis
15	5,0		12,6	0,4	2,5	Skaidrus skystis
16	3,6		5,1	0,7	2,6	Skysta stabili pasta
17	1,9		2,7	0,7	3,3	Skaidrus skystis
18	6,9	70000	9,8	0,7	2,0	Trapus gelis
19	6,9		9,8	0,7	5,5	Labai tiršta pasta, sunku homogenizuoti
20	4,0		5,7	0,7	8,2	Labai tiršta pasta, sunku homogenizuoti
21	10	270000	14,5	0,69	0	Varškės pavidalo masė, skiriasi vanduo
22	4,5		10	0,45	4,0	Varškės pavidalo masė, Cl ₂ kvapas

- Nr. 7 vietoj NaCl dėtas KCl

Atliekant skalbimo bandymus paruoštas spalvotas audinys, nudažytas standartiniu "šaltu" būdu intensyvia spalva, imant 10 % nuo audinio masės aktyviojo dažo C.I. Reactive Red 2, 60 g/l NaCl ir 10 g/l Na₂CO₃, ir po dažymo išplautas tik šaltu pratekančiu vandeniu. Dažyto audinio gabalėliai kartu su tokio pat dydžio nedažytais baltais pavyzdėliais dėti į 2 lentelėje nurodytų medžiagų tirpalus ir išlaikyti juose nurodytą laiką, retkarčiais pamaišant stikline lazdele. Po apdorojimo pavyzdėliai

išplauti tekančiu vandeniu ir atskirai išdžiovinti kambario temperatūroje. Leukometru (Karl Zeiss, Jena) išmatuotas nedažytų, bet bemirkant susitępusių pavyzdėlių šviesos atspindžio koeficientai R ir apskaičiuotas spalvos intensyvumas K/S (Kubelkos ir Munko funkcija):

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Kuo didesnės K/S vertės, tuo labiau sutepti pavyzdėliai.

Analizuojant 2 lentelės duomenis matyti, kad į mirkymo tirpalus įdėjus koloidinės peroksosulfato turinčios kompozicijos (PS gelio), balti audinio gabaliukai žymiai mažiau užsidažo nuo šalia esančio raudono audinio. Rezultatai taip pat geri, kartu su geliu dedant anijoninio ar nejonogeninio ploviklio. Tuo tarpu esant tirpale įprastam amonio peroksosulfatui per dvigubai trumpesnį laiką audinys susitėpė 2-3 kartus labiau negu mirkant gryname vandenyje ar ploviklių tirpaluose.

Susidariusias dažų, o taip pat vyno, arbatos, kavos dėmes galima pabandyti išvalyti, suteptą vietą patepant siūlomomis koloidinėmis kompozicijomis (pastomis) ir išlaikant ilgesnį laiką, esant kambario ar aukštesnei temperatūrai. Patepus pasta dėmę galima termoapdoroti sausu karščiu arba garais. Dėmių valymą iliustruoja 3 lentelėje pateikti duomenys.

2 lentelė

Mirkymo tirpalo sudėtis	Mirkymo trukmė h	K/S
Grynas vanduo	4	0,154
0,5 g/l Prevocel WOF-100	4	0,122
0,5 g/l Volganat	4	0,150
3 g/l APS ir 0,5 g/l Volganat	2	0,393
4 g/l PS gelio	4	0,094
4 g/l PS gelio ir 0,5 g/l Volganat	4	0,089
4 g/l PS gelio ir 0,5 g/l Prevocel WOF-100	4	0,093

Pastabos: PS gelio sudėtis atitinka Nr. 18 iš 1 lentelės. Prevocel WOF-100 yra nejonogeninis, o Volganat – anijoninis ploviklis.

Apdorojimo būdas	K/S			
	Arbata	Kava	Vynas	Dažas*
Neapdorota	0,243	0,076	0,099	0,197
Išlaikyta 18-20 h, esant 20 °C temperatūrai	0,046	0,061	0,04	-
45 min 60 °C	-	-	0,064	0,115
30 min 80 °C	0,136	-	-	0,109
15 min kaitinta lyginant per servietėlę, esant maks. lygintuvo kaitrai	-	-	0,083	0,048

* C.I. Reactive Red 2 dažo dėmė

Koloidinės peroksosulfato kompozicijos pasižymi baktericidiškumu, todėl gali būti naudojamos dezinfekuoti paviršiams. Mitybinėje agarizuotoje terpėje, kultivuojant 24 h 37 °C temperatūroje, jos 0,4 cm atstumu sunaikino iki 60 % koliforminių bakterijų, o 0,7 cm atstumu neleido susidaryti ištisoms dengiančioms saprofitų kolonijoms.

Žemiau pateikiami konkretūs koloidinių peroksosulfato turinčių kompozicijų gavimo ir taikymo pavyzdžiai.

1 pavyzdys

Į 160 g 50%-io PDMDAACI (TU 6-09-5236-85, $\overline{MM} \cong 2000$) maišant supilama 57 g amonio peroksosulfato (GOST 20478-75), ištirpinto 0,060 dm³ vandens. Po poros minučių tirpalas pabąla, maišymas nutraukiamas. Gaunamas stabilus trapus gelis. Peroksosulfato skilimo, išlaikius gelį 30 dienų, nepastebėta.

2 pavyzdys

190 g 36 %-io PDMDAACI (TU 6-05-2009-86, $\overline{MM} \cong 70000$) tirpalo praskiedžiama 0,23 dm³ vandens, jame ištirpinama 10 g NaCl. Po to maišant supilama 35 g amonio peroksosulfato, ištirpinto 0,040 dm³ vandens. Po poros minučių tirpalas pabąla, maišymas nutraukiamas. Gaunamas stabilus trapus gelis. Peroksosulfato skilimo, išlaikius gelį 30 dienų, nepastebėta.

Medvilninis audinys nudažomas standartiniu "šaltu" būdu intensyvia spalva, imant 10 % nuo audinio masės aktyviojo dažo C.I. Reactive Red 2, 60 g/l NaCl ir 10 g/l Na_2CO_3 , ir po dažymo išplaunamas šaltu pratekančiu vandeniu. 2 g masės dažyto audinio gabalėlis kartu su tokio pat dydžio nedažytu baltu audinio gabalėliu sumerkiami į 0,60 dm³ tirpalo, kuriame yra 0,5 g/l anijoninio ploviklio Volganat ir 4 g/l gelio, ir paliekami 4 h kambario temperatūroje, retkarčiais pamaišant stikline lazdele. Gelis maišant subyra į smulkius gabalėlius ir nusidažo raudonai. Baigus pavyzdėliai praplaunami pratekančiu vandeniu ir atskirai išdžiovinami. Balto pavyzdėlio sutepimas dažais, išreiškus Kubelkos ir Munko funkcija, yra tik 0,089. Tuo tarpu mirkant gryname vandenyje jis yra 0,154, o naudojant 3 g/l prototipo ir 0,5 g/l Volganat tirpalą – net 0,393.

3 pavyzdys

125 g 40 %-io ($\overline{MM} \cong 5000$) PDMDAACI (Allied Colloids Ltd) tirpalo praskiedžiama su 0,35 dm³ vandens, jame maišant ištirpinama 23 g NaCl. Į tokį tirpalą lėtai maišant lašinamas vandeninis amonio peroksosulfato tirpalas, gautas ištirpinus 35 g amonio peroksosulfato 0,05 dm³ vandens. Baigus pilti reagentą lėtai maišoma dar 15 min. Gaunama balzganos spalvos pasta, kurios klampa ~7 Pa·s. Pasta išlieka stabili beveik mėnesį laiko, po to iš jos po truputį pradeda skirtis skystis. Po mėnesio joje dar randama apie 90 % veikliosios medžiagos - peroksosulfato.

4 pavyzdys

50 g 50 %-io PDMDAACI (TU 6-09-5236-85, $\overline{MM} \cong 2000$) praskiedžiama 0,4 dm³ vandens. Jame ištirpinama 70 g NaCl. Gale lašinamas amonio peroksosulfato tirpalas, gautas ištirpinus 17,5 g peroksosulfato 0,4 dm³ vandens. Maišoma dar 30 min, kol tirpalas pradeda drumstis. Išlaikius 2 h ramybėje gaunama labai skysta ~0,01 Pa·s klamos pasta. Po mėnesio joje rasta peroksosulfato 65 % nuo pradinio jo kiekio.

Pateikti pavyzdžiai patvirtina, kad stabilias koloidines kompozicijas – gelius arba pastas, turinčias 2-20 masės % baliklio peroksosulfato, galima gauti pridėjus 0-8

masės % vienvalečio metalo chlorido, o taip pat polidimetildialilamonio chlorido ($\overline{MM} \leq 70000$), esant jo ir perokso sulfato masių santykiui 1:(0,6-0,7). Tokios koloidinės kompozicijos gali būti naudojamos įprastiniams plėvimui-balinimo-dėmių valymo-dezinfekavimo tikslams. Kartu jos turi ir naują teigiamą savybę (2 lent.) - priešingai nei prototipu pasirinktas vandeninis perokso sulfato tirpalas, apsaugo baltus skalbinius arba baltą margintų audinių foną nuo suteptimo tekstilės dažais, todėl labai tinkamos skalbti spalvotus gaminius. Siūlomas tirštą kompoziciją patogiau dozuoti ir užtepti ant šalinamos dėmės. Dėl klampumo jos nepersigeria ir nesudrėkina kitų gaminių vietų, o tai svarbu valant didelius daiktus, taip pat nenuteka, apdorojant horizontalius paviršius.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Koloidinė kompozicija, turinti peroksosulfato, besiskirianti tuo, kad susideda iš, masės %:

amonio peroksosulfato	- 2-20
vienvalenčio metalo chlorido	- 0-8
poliketvirtinės amonio druskos	- 3-30,

esant poliketvirtinės amonio druskos ir peroksosulfato masių santykiui 1:(0,6-0,7).
2. Koloidinė kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad poliketvirtinė amonio druska yra polidimetildialilamonio chloridas, o vienvalenčio metalo chloridas yra natrio chloridas arba kalio chloridas.
3. Koloidinė kompozicija pagal 1 ir 2 punktus, besiskirianti tuo, kad polidimetildialilamonio chlorido molekulinė masė ≤ 70000 .
4. Koloidinės kompozicijos gavimo būdas, besiskiriantis tuo, kad vandeniniame poliketvirtinės amonio druskos tirpale ištirpina vienvalenčio metalo chloridą, po to į jį lėtai maišant supila paruoštą vandeninį amonio peroksosulfato tirpalą ir lėtai maišo, kol atsiranda ir neišnyksta balzgana tirpalo spalva.
5. Koloidinių peroksosulfato turinčių kompozicijų pagal 1, 2 ir 3 punktus panaudojimas plovimui ir/arba balinimui, ir/arba dėmių valymui, ir/arba dezinfekavimui.