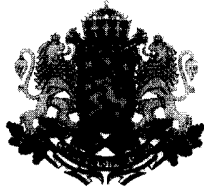


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

(11) 99295A

(51) C08F220/04  
C08F251/00

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

<p>(21) Заявителски № 99295 (22) Заявено на 28.12.1994 (24) Начало на действие на патента от:</p> <p style="text-align: center;">Приоритетни данни</p> <p>(31) 4221381 (32) 02.07.1992 (33) DE</p> <p>(41) Публикувана заявка в бюлетин № 9   29.09.1995 (45) Отпечатано на (46) Публикувано в бюлетин № на (56) Информационни източници:</p> <p>(62) Разделена заявка от рег. №</p>	<p>(71) Заявител(и): CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH , , KREFELD , KREFELD ( DE ) ; (72) Изобретател(и): KRAUSE , FRANK . , KLEVE ( DE ) ; KLIMMEK , HELMUT . , KREFELD ( DE ) ; (74) Представител по индустриална собственост: НЕИЗВЕСТЕН , , , ,</p> <p>(86) № на PCT заявка: PCT/ EP93/0 / 1642 , 26.06.1993 (87) № и дата на PCT публикация: 94/014 / 76 , 20.01.1994</p>
--	---

**(54) ГРАФТ-КОПОЛИМЕРИЗАТИ ОТ НЕНАСИТЕНИ МОНОМЕРИ И ЗАХАРИ, МЕТОД ЗА ПРОИЗВОДСТВОТО ИМ И ТЯХНОТО ПРИЛОЖЕНИЕ**

(57) Изобретението се отнася до водоразтворими, съдържащи кисели групи графтбополимеризати с поне частична биологична разградимост на базата на захари и моноетиленно ненаситени карбонови киселини, сулфонов и киселини и/или фосфонов киселини или техните соли, евентуално и други мономери. По метода графтбополимеризатите се получават при температура до 2000С с помощта на радикални полимеризационни инициат ори, при което се полимеризира смес от 5-60% тегл. моно-, ди- и олигозахариди, техните производни или техни смеси и 95-40% тегл. мономерна смес, която съдържа моноетиленно ненаситена карбонова киселин а, най-малко една моноетиленно ненаситена сулфонова киселина, един моноетиленно ненаситен естер на сярната киселина и/или винилфосфонова киселина или солите на тези киселини с едновалентни катиони, евентуално и други мономери. Изобретението се отнася и до употребата на графтбополимеризатите във водни системи за свързване на многовалентни метални йони, за инхибиране твърдостта на водата, като добав ка при перилни средства и средства за почистване, като текстилни спомагателни материали, диспергиращи средства, по-специално за пигменти, както и като спомагателен материал при хартиеното и кожарското производство.

23 претенции , 0

BG 99295A

BG-PA-99295 / 28.12.1994

CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN

5

ГРАФТ-КОПОЛИМЕРИЗАТИ ОТ НЕНАСИТЕНИ МОНОМЕРИ И ЗАХАРИ, МЕТОД  
ЗА ПРОИЗВОДСТВОТО ИМ И ТЯХНОТО ПРИЛОЖЕНИЕ

Област на техниката

10 Предмет на изобретението са водоразтворим и съдържащи кисели групи  
Графт-кополимеризати, с поне частична възможност за биологично разграждане  
на базата на захари и моноетиленно ненаситени карбонова и сулфонова  
киселина, както евентуално и други мономери, метод за производството им, както  
и тяхното използване във водни системи. Тук се числят например инхибирането на  
15 отрицателното действие на твърдостта на водата, диспергиращо въздействие върху  
пигменти, приложение при перилни и багрилни бани в текстилната промишленост,  
както и употребата им като спомагателен материал в хартиеното и кожарското  
производство.

20 При тези приложения на водоразтворимите полимери се касае до  
комплексиране на метални йони с по-високи качества, предотвратяване на  
образуване на твърдост на водата или диспергиране на пигменти с висока  
концентрация при нисък вискозитет.

Предшестващо ниво на техниката.

25 За да се повиши екологическата поносимост на водоразтворимите  
полимери винаги се е търсело да се произведат биологично разграждащи се  
полимери. Намиращите техническо приложение в горепосочените области  
полимери по правило са почти или напълно неразпадащи се и се елиминират от  
водните системи в пречиствателните уредби като се фиксират чрез адсорбция в  
30 шлама на пречиствателната уредба. (вж. H. J. Opgenorth, Tenside Surfactants  
Detergents 24 (1987) 366-369, "Umweltvertraeglichkeit von Polycarboxylaten")

По отношение на своята биологическа разградимост полизахаридите  
представляват идеални полимери, но техните технически приложими качества са  
недостатъчни. Поради това са правени опити, чрез модификация на

монозахаридите да им се придадат по-високи качества, както се описва напр. въвеждане на карбоксилни групи чрез окисление в EP 0 427 349 A2.

Възможностите на така модифицираните полизахариди да свързват калция се подобряват, но далече не достигат нивото на синтетичните поликарбоксилати.

5 С подобряване на възможностите му да свързва калция, обаче, полизахаридът от друга страна губи частично своята първоначална биологична разградимост.

Един алтернативен път за синтез на поне частично разградими водоразтворими полимери е Графт-кополимеризацията на въглехидрати и ненаситени мономери, съдържащи карбоксилни групи.

10 От DE 37 14 732 C2 са известни кополимеризати на ненаситени карбонови киселини с монозахариди, направени с алкални разтвори годни да образуват енолати, които показват частична биологична разградимост и чиято възможност да свързват  $\text{CaCO}_3$  трябва да лежи в рамките на обикновените, предлагани на пазара полиакрилати. Като монозахариди, направени годни да образуват енолати се

15 споменават на първо място глюкоза, фруктоза, маноза, малтоза, ксилоза и галактоза. Методът за производство е технически сложен и скъп, тъй като крайният продукт на метода за производство не е оригиналният полимеризатен разтвор, а получаваната с кисело утаяване утайка. От сравнителния пример 1 на тази публикация личи, че утаеният полимеризат се формира не в лесна за отделяне

20 твърда форма, а като трудно изолируема слизеста утайка.

Патентът DE 38 34 237 A1 описва приложението на захари, получавани чрез синтезиране от захароза и фруктоза, на палатиноза и/или левкроза, по полимеризационния метод на DE 37 14 732 C2. Употребата на евтиния и технически достъпен в големи количества дизахарид - захароза, в метода по гореспоменатия

25 патент е изрично изключена.

От DE 40 03 172 A1 са известни радикално инициираните Графт-кополимеризати от моно- олиго-, респ. полизахариди в комбинация с ненаситени моно- и дикарбонова киселина, като адитиви към перилни средства, които трябва да показват една поне частична биологична разградимост. Освен това, на Графт-

30 полимеризатите се приписват сравними или по-добри действия инхибиращи инкрустации в текстилните перилни средства, отколкото такива са известни при свободните от захариди полимери от ненаситени моно- и дикарбонови киселини и са описани примерно в EP 0 025 551 B1. Предписаните като рецептурна съставна част в DE 40 03 172 A1 дикарбонови киселини, освен тяхната, отдавна известна на

специалистите трудна полимеризуемост имат и един друг недостатък, състоящ се в частичната загуба на карбоксилни групи от излитане на въглероден диоксид по време на полимеризацията. Отделянето на въглероден диоксид е описано в литературата от BRAUN в Makromol. Chemie 109 (1967) 176-193 и представлява съществени икономически загуби за процеса. Освен това частичната загуба на въглероден диоксид влошава ефективността на полиелектролитите.

По-нататък, от DE 40 03 172 A1 може да се види, че при приложението на полизахаридите е необходима преди полимеризацията, една изискваща много време кисела хидролиза, за да им се придаде достатъчна разтворимост и, че при това изобретение, полимеризатите често са размътени и според опита, мътилката може да се утаи едва след дълго престояване и така създава нехомогенност.

В японската публикация на патентна заявка JP-A-61-31497 се описва употребата на Графт-полимер като биологично разградима компонента на перилно средство. Тези Графт-полимери са изградени от полизахариди от типа нишесте или декстрин, или целулоза и водоразтворими мономери, при което измежду водоразтворимите полимери се предпочитат тези с карбоксилни групи, а измежду тях, подчертано, (мет)акрил-, итакон-, малеин- или фумарова киселина. В примерите за изпълнение са описани Графт-полимери от декстрин и акрилова киселина, като декстринът участва с 67 до 34 тегловни %. Биологичната разградимост е тествана по насоките на МПТ и се движи между 42 и 10 %, т.е. лежи под съдържанието на естествените продукти в полимеризата. По отношение на възможността да свързва калций и устойчивостта на твърда вода не са посочени никакви данни. Перилната способност на перилното средство, съдържащо този Графт-полимер е, въпреки високото съдържание от 20 тегловни % на Графт-полимер, само на нивото на сравняемите перилни средства, съдържащи зеолит, в количество, съответстващо на Графт-полимера,

В EP 0 465 287 A1 е описана перилна композиция, която между другото, съдържа и един Графт-полимер като градивен елемент, който сам е изграден от синтетична полидекстроза и един ненаситен водоразтворим мономер. Изрично предпочитани са мономерите (мет)акрилова киселина, респ. в комбинация с малеинова или итаконова киселина. В примерите, обаче са приведени Графт-полимери от полидекстроза и акрилова киселина и при един перилен опит е установена намалена с 46 % в сравнение със зеолита инкрустация. Този резултат е

очевидно по-слаб от резултатите от перилните опити с Графт-полимеризати по DE 40 03 172 A1, където са постигнати инкрустационни инхибирания до 57 %.

5 Вследствие на това, Графт-полимеризатите според EP 0 465 287 A1 и според JP-A-61-31497 са по-малко ефективни при перилния процес, отколкото тези според DE 40 03 172 A1. За сравнителен анализ на възможностите за свързване на калций или за инхибиране на съставките на твърдата вода на описаните Графт-полимери липсват необходимите данни. Тъй като обаче двете качества са от значение за резултатите от перилните опити, полимерите според DE 40 03 172 A1 могат и по отношение на тях да се считат по-добри.

10

#### Техническа същност на изобретението

В основата на настоящето изобретение лежи задачата, посредством един прост технически метод, като се избегне употребата на декарбоксилиращи мономери, да се произведат бистри Графт-кополимери, съдържащи захариди, които да имат добра биологична разградимост и повишена ефициенция по отношение на ценните качества на комплексиране на метални йони в сравнение с нивото на техниката, както и да представляват добри инхибитори за водната твърдост и да имат диспергиращи качества за материалите във водни системи.

20 Съгласно изобретението, тази задача се решава чрез един кополимеризат от захар и една мономерна смес със следния състав:

A) 45 - 96 тегловни % моноетиленно ненаситена C3-C10-монокарбонова киселина или смеси от C3-C10- монокарбонова киселина и/или нейни соли с едновалентни катиони.

25 B) 4 - 55 тегловни % мономери, съдържащи моноетиленно ненаситени групи на моносулфонова киселина, моноетиленно ненаситени сяроокисели естери, винилфосфонова киселина и/или соли на тези киселини с едновалентни катиони.

C) 0 - 30 тегловни % моноетиленно ненаситени съединения, модифицирани с 2 - 50 мола алкиленоксид на мол.

30 D) 0 - 45 тегловни % други водоразтворими, радикално полимеризуеми мономери

E) 0 - 30 тегловни % други, малко разтворими или неразтворими във вода, радикално полимеризуеми мономери

F) захарният дял на Графт-кополимеризата възлиза на 5 - 60 тегловни %, отнесени към цялата смес (сумата от A до F).

Захар, съгласно изобретението, са всички моно-, ди- и олигомерни съединения от захарни единици, както напр. естествено срещащите се съединения захароза, глюкоза и фруктоза и техни смеси, а така също и кисели и ензиматични продукти на озахаряване на полизахариди, които представляват смеси от моно-, ди-, и олигозахариди. Поради достъпността и цената се предпочитат преди всичко захароза, глюкоза, фруктоза и продукти на озахаряването на нишестето. Освен тях, могат да бъдат употребявани като захар също така и реакционни продукти като сорбит, маннит, глюконова и глюкоронова киселина, както и алкилглюкозиди, алкилни, хидроксиалкилни или карбоксиалкилни етери и други деривати на споменатите моно-, ди- или олигозахаридите или смеси на изброените материали. Олигозахаридите показват средна степен на полимеризация 1,1 до 20, за предпочитане, от 1,1 до 6.

При изброените в т. А) полиетиленно ненаситени C3 до C10 монокарбонови киселини става дума за акрилова киселина, винилоцетна киселина, 3-винилпропионова киселина, метакрилова киселина, кротонова киселина, диметакрилова киселина, 2-пентенова киселина, 3-хексенова киселина и 2-хексенова киселина, тяхните алкални, респ. амониеви, респ. аминови соли, както и за съответни смеси. Предпочитани са метакрилова киселина, акрилова киселина и винилоцетна киселина, а особено са предпочитани акрилова киселина и метакрилова киселина.

Изброените в група В) мономерни, съдържащи сулфонова киселина и моноетиленно ненаситени сяркокисели естери особено са предпочитани винил-, алил- и металилсулфонова киселина и акриламидометилпропансулфонова киселина, стиросулфонова киселина, както и хидроксиетил(мет)акрилат, или олефинно ненаситени алкохоли, като напр. алил- и метилсулфат и/или техните соли (съгласно дефиницията в А).

Изброените в група С) мономерни са полиглюкоетер- и/или естер на (мет)акриловата киселина и (мет)алилалкохол, които могат да бъдат крайно свързани и като пример тук може да бъдат посочени един етеризиран с 10 мола етиленоксид алилалкохол и един метоксиполи(етиленглюкол)метакрилат с 20 етиленоксидни единици.

Упоменатите в точка D) мономерни имат, въз основа на своята функционалност, характер, повишаващ молекулното тегло, което се постига с по-висока степен на полимеризация, респ. чрез разклонения и омрежвания.

Затова, подходящи са добре полимеризируеми мономери и такива, с две или повече етиленни двойни връзки, които действуват като бифункционален омрежвател и също така мономери с една етиленно ненаситена двойна връзка и една друга функционална група. Примери за това са акриламид, алилметакрилат и глюцидилметакрилат.

5 Като мономери по т. Е) са включени напр. естери на алкил- и/или хидроксиалкил(мет)акрилова киселина, моно- и диалкилестери на малеинова киселина както и N-алкил- и N,N-диалкил-(мет)акриламиди и естери на винилкарбонова киселина, напр. метил-, етил-, и бутил(мет)акрилати, съответните  
10 им хидроксиетил-, -пропил-, -бутил-(мет)акрилати, N-метил-, N-диметил-, N-терц-бутил- и N-октадецилакриламид, както и моно- и диетилестери на малеиновата киселина, както и винилацетат и винилпропионат, доколкото произведените с тях кополимери са водоразтворими.

Споменатите по-горе захари и мономери са посочени само като пример и в  
15 никакъв случай нямат ограничително значение.

Полимерите съгласно изобретението могат да бъдат получени по сами по себе си познати полимеризационни методи, в разтвор или суспензия.

За предпочитане полимеризацията на мономерите се провежда във воден разтвор. Иницирането на полимеризацията се извършва с помощта на  
20 разпадащи се в радикали полимеризационни инициатори. Могат да се използват редоксни системи и термично разпадащи се радикалообразуватели, респ. комбинации от такива, но също така и катализаторни системи, иницируеми чрез облъчване.

Подходящи като инициатори са преди всичко пероксиди, при което  
25 водороден пероксид респ. негови комбинации със соли на пероксисярна киселина са за предпочитане. Инициаторите се комбинират с познати редуциращи средства, като напр. натриев сулфит, хидразин, соли на тежките метали и др. Инициаторната система може, според начина на водене на полимеризацията, да се дозира непрекъснато или на порции, или да се подава при променяща се рН-стойност. На молекулните маси може да се влияе по познат начин чрез регулатори,  
30 като например с меркаптови съединения.

Графт-кополимеризацията може да се води така, че първоначално се изхожда от една част от мономерната смес, стартира се полимеризацията и тогава се прибавя дозирано още мономерна смес. Захарните компоненти се

подават или изцяло в първоначалната смес, или се дозират заедно с мономерната смес, но може и първоначално да се подаде една част, а другата да се добави дозирано след това. Температурата при кополимеризацията може да се колебае в широк обхват. Този обхват лежи между 0 °C и 200 °C. Според употребените

5 инициатори, оптималните температури могат да бъдат между 10 °C и 150 °C, а за предпочитане между 20 °C и 120 °C. Възможно е полимеризацията да се проведе при точката на кипене на разтворителното средство както при намалено, така и при повишено налягане.

Често може да е изгодно, полимеризацията да се проведе при адиабатни

10 условия. Стартът на полимеризацията тогава лежи целесъобразно при по-ниски температури, напр. при 25 °C. Достигнатата крайна температура от освобождаваната полимеризационна топлина зависи от вложените мономерни и концентрационните съотношения и може, при съответно налягане да достигне например до 180 °C

По време на процеса на кополимеризацията Ph-стойността може да се

15 изменя в широки граници. За предпочитане е кополимеризацията да се провежда при ниски стойности на Ph по начин, че вложената акрилова киселина да не се или само частично да се неутрализира предварително, а едва в края на полимеризацията неутрализирането се довежда до край (Ph 7 - 8).

Графт-кополимеризатите съгласно изобретението могат да се произвеждат

20 по прекъсваем или по непрекъсваем начин.

В примерите ще бъдат пояснени производството и качествата на на Графт-кополимеризатите съгласно изобретението. Изненадващо беше обстоятелството, че свързващите възможности на многовалентните катиони сравнени с тези на

25 Графт-кополимеризати, които са произведени с употребата на анхидрид на малеиновата киселина, са очевидно повишени. Освен това с продуктите според изобретението се постига силно потискане на отпадането на неразтворими калциеви и магнезиеви соли. Като пример с талкова слуз е описано диспергиращото въздействие на Графт-кополимери съгласно изобретението върху

30 пигменти и биологичната разградимост е демонстрирана по модифициран MITI-тест и модифициран Sturm-тест (OECD-препоръка № 301).

Графт-кополимеризатите съгласно изобретението могат да се използват като диспергиращи и като комплексиращи средства. С тях се свързват многовалентни йони във водоразтворими комплекси. Те служат за инхибиране на

водната твърдост. Те са спомагателни средства и компоненти в перилни и почистващи средства както и в перилни и багрилни бани, където специално те са изключително ефективни.

5 Графт-кополимеризатите съгласно изобретението са биологически добре разградими и могат да се прилагат с успех при текстилни перилни средства, препарати за миене на съдове, средства за отстраняване на варовик и котлен камък, средства за обработка на вода и текстилни помощни препарати. Графт-кополимеризатите могат при това да се употребяват като воден разтвор, като прах и като гранулат.

10 В следващите таблици ще бъде показано в какви количества (като тегловни проценти) се прилагат Графт-кополимеризатите при обща употреба като перилни и почистващи препарати.

Прах за пране ( на текстил)	3 до 30 %
-----------------------------	-----------

Омекотител за вода	3 до 30 %
--------------------	-----------

15 Препарат за почистване (напр. за домакинска употреба)	1 до 5 %
--	----------

Препарат за миене на съдове (машинно)	5 до 25 %
---------------------------------------	-----------

При това могат да бъдат дадени и примерни рецепти, разбира се без с това да се ограничава изобретението:

**Прах за пране**

20 Алкилбензолсулфонат, Na-сол	8 %
--------------------------------	-----

Масно алкохолен оксилат	5 %
-------------------------	-----

Сапун	3 %
-------	-----

Зеолит	25 %
--------	------

Натриев карбонат	15 %
------------------	------

25 Натриев метасиликат	5 %
------------------------	-----

Магнезиев силикат	1 %
-------------------	-----

Натриев перборат	20 %
------------------	------

Графт-кополимеризати	5 %
----------------------	-----

Натриев сулфат, вода и др.	до 100 %
----------------------------	----------

30 <b>Препарат за миене на съдове (машинно)</b>	
---	--

Тензид, низко пенлив	2 %
----------------------	-----

Натриев метасиликат	50 %
---------------------	------

Натриев карбонат	5 %
------------------	-----

Графт-кополимеризати	5 %
----------------------	-----

	Натриев сулфат	до	100 %
	<b>Препарат за изплакване на съдове</b>		
	Тензид, низко пенлив		10 %
	Графт-кополимеризати		5 %
5	Изопропанол		10 %
	Кумолсулфонат		2 %
	Вода	до	100 %
	<b>Препарат за миене на съдове (ръчно)</b>		
	Парафинов сулфонат, Na-сол		20 %
10	Мастноалкохолен етерен сулфат, Na-сол		5 %
	Бетаин		3 %
	Графт-кополимеризати		2 %
	Вода	до	100 %
	<b>Почистващ препарат за обща употреба</b>		
15	Парафинов сулфонат, Na-сол		5 %
	Мастно алкохолен етоксилат		5 %
	Изопропанол		5 %
	Графт-кополимеризати		1 - 3 %
	Вода	до	100 %

20

Полимеризатите съгласно изобретението намират успешно приложение като спомагателни средства при предварителната обработка и при облагородяването на влакнести материали, влакна, текстил или текстилни материали. Така, при изваряването на памук за неутрализиране на втвърдителите на водата или при диспергирането на субстанции, съпътстващи памука респективно онечистявания, чието обратно поемане от влакната се предотвратява и се подсилва влиянието на тензидите.

25

Полимеризатите съгласно изобретението се прилагат и като стабилизатори при избелването с водороден пероксид. При допълнително въвеждане на стабилизираци силикати, те предотвратяват отделянето на силикати.

30

Полимеризатите според изобретението са приложими също като спомагателно средство при перилни и багрилни бани от непрекъсваем или прекъсваем вид, при което се отстранява неусвоеното багрило и се подобрява

устойчивостта на пране, омокряне и изтриване. При полиестерните влакна, благодарение на диспергиращото действие на полимерите се постига отделяне на образуващите се олигомерни полиестерни съставни части, които пречат на багрилния процес.

5           Полимеризатите според изобретението са подходящи като спомагателно средство при багрене на естествени и/или изкуствени влакна или текстилни материали. Така, при багренето на целулозни влакна се повишава разтворимостта на реактивните и на директните багрила и така се повишава равномерността на багрилото върху влакната и особено в присъствието на високи солни количества в банята.

10           Те могат успешно да се използват като средство за превръщане на багрилото в паста при купно багрене или като диспергатори на пигментиращата баня. При сернисти багрила те подпомагат финото им разпределение и предотвратяват бронзирането.

15           При багрене на синтетични влакна полимеризатите според изобретението предотвратяват образуването на агломерати на дисперсните багрила и така се избягват отлагания в рулата.

20           Графт-кополимеризатите съгласно изобретението са приложими като спомагателно средство при текстилното печатане, по-специално при допълнителното пране след реактивен печат и на устойчиво на пране печатане на естествени и/или синтетични влакна или текстилни материали. Нефиксираните пигментни частици се свързват от тях и обратното им поемане в тъканта драстично се намалява. Чрез повишената дифузия на багрилото в перилната баня полимеризатите осигуряват оптимално отстраняване на нефиксираните частици пигмент при намален разход на вода и енергия.

25           По такъв начин продуктите съгласно изобретението представляват един ефективен заместител на полифосфатите при крайната обработка при нафтолово багрене, а при допълнителното пране предотвратяват отделяния на калциев алгинат.

30           Диспергиращото и комплексиращото въздействие на полимеризатите съгласно изобретението се осъществява при това без ремобилизация на съединенията на тежките метали, както от багрилните хромофори (реактивни и металокомплексни багрила), така също и от сами по себе си неразтворимите естествени или индустриално обусловени отлагания.

Разходваните количества в сравнение с обикновено прилаганите спомагателни средства, като напр. полиакрилати, могат да бъдат намалени 3 до 5 пъти.

5 Полимеризатите съгласно изобретението могат да се прилагат в комбинация с тензиди, по-специално анионни тензиди, в неутрализирана форма (като добавка за нагласяване киселинността) в комбинация с комплексиращо действащи органични киселини, като лимонена, млечна, глюконова и фосфонова киселина и тензиди, по-специално анионни тензиди.

10 Комбинации от този тип могат да се прилагат с изгода вместо сега прилаганото многоетапно предварително третиране в няколко последователни отделни бани, например на утежнен памук или памучен линтер с етапи на кисела екстракция, хлорно избелване, изваряване и избелване с  $H_2O_2$  по такъв начин, че предварителното третиране да се извършва в една единствена променлива баня с прибавяне на полимеризати според изобретението.

15 Този начин на работа съгласно изобретението може да бъде пренесен и при непрекъснатите процеси. Споменатите начини на работа избягват образуването на нежелателни органични халогенни съединения и съответното замърсяване на околната среда.

20 Полимеризатите са подходящи като прибавки при обезскробяване на чувствителни към твърдостта на водата скробвания, които са фиксирани върху естествени и/или синтетични влакна или текстилни материали.

При кожарското производство полимеризатите съгласно изобретението предизвикват по време на хромовото дъбене повишено поемане на хром от кожата, а след дъбилната обработка, получаване на плътност и мекота на кожата.

25 Благодарение на диспергиращите и комплексиращите тежките метали, обаче не и ремобилизиращи качества, полимеризатите съгласно изобретението освен това са подходящи и като спомагателно средство в хартиеното производство, например за получаване на дисперсии от пигменти или пълнители, като каолин, калциев карбонат, талк, титанов диоксид, алуминиев хидроксид и бариев сулфат, както и за производство на намазващи се бои, при което пастите  
30 от пълнител и пигмент и намазващите се бои с голямо съдържание на сухо вещество могат да получат висока стабилност при съхранение.

Полимерите съгласно изобретението могат да бъдат прилагани и в комбинация с други спомагателни средства.

Благодарение на високата ефективност на полимеризатите съгласно изобретението, от което става възможно прилагането им в по-ниски концентрации, както и на добрата им биологична разградимост, продуктите имат висока екологическа поносимост.

5

#### Примери за осъществяване на изобретението.

При изпълнението на полимеризационните реакции в следващите примери и сравнителни примери са използвани 2-литрова реакционна колба с бъркалка, обратен хладник, термометри и дозиращи устройства за течни и газообразни материали.

10

#### Примери 1 - 7

Смес от акрилова киселина, захар, натриев металисулфонат, един друг комономер и вода се неутрализира частично с 50 % натриева основа, охлажда се до 25 °C и се смесва с 8,8 g меркаптоетанол, 0,02 g железен сулфат в 10,0 g вода и 3 g 35 % -ов водороден пероксид. Ако повишението на температурата поради протичащия полимеризационен процес надхвърли 75 °C, след достигане до максималната температура сместа се охлажда до 75 °C. Тогава в реактора се добавят 2 g хидроксиламониев хлорид в 15,7 g вода и 14,3 g 35%-ов водороден пероксид и се изчаква ново повишение на температурата. След завършване на екзотермичната реакция се загрява до 95 °C и се задържа 2 часа при тази температура, след което се охлажда и при 40 до 45 °C се неутрализира с 50 %-на натриева основа. Полимеризатът е оцветен кафяво и е бистър. Вложените количества и данните за полимеризатите са показани на табл. 1.

20

#### Пример 8

Ходът на полимеризацията съответства на примерите 1 до 7 с тази промяна, че отпада първата частична неутрализация и се полимеризира кисело.

25

#### Примери 9 - 11

Ходът на полимеризацията съответствува на примерите 1 до 8, но е вложен само 4,4 g меркаптоетанол.

Резултатите са показани на Таблица 1.

Таблица 1

Пример	Акрилова кис.	Захарен компонент	Количество g	Вискозитет (mPa.s)	Сухо вещество %	pH - стойност
		Na-металил- сулфонат	Комономер нач. + край	Вода		
1	140	Захароза	- 36 +114,7	20	39,1	8,4
2	112	Захароза	- 28,8 + 81	31	38,3	5,9
3	212	Захароза	150 AMPS* 54,6 +173,9	1200	51,1	7,3
4	126	Захароза	- 32,4 +103,3	34	37,8	7,2
5	168	Захароза	- 43,2 +137,7	72	39,5	8,4
6	238	Захароза	- 61,2 +195	200	39,4	8,0
7	154	Захароза	- 39,6 +126,2	40	37,9	7,3
8	212	Захароза	75 - +228,4	780	52,0	6,5
9	140	Захароза	54,5 18,3 MPEG- 36 +114,7	56	37,7	6,6
10	140	Захароза	36,3 36,3 AAEO- 36 +114,7	68	37,4	6,6
11	140	Захароза	36,3 36,3 AAEO 36 +114,7	48	37,9	6,4

\* = 50 %-ов разтвор на натрива сол на акриламидометилпропансулфонова киселина

\*\* = метокси(полиетиленгликол)метакрилат, молна маса 1068

\*\*\* = алилалкохолетоксилат с 20 мола етиленоксид

\*\*\*\* = алилалкохолетоксилат с 10 мола етиленоксид

Пример 12

224 g акрилова киселина се смесва в полимеризационния реактор с 381,6 g вода и се неутрализира частично с 64 g 45 %-ова натриева основа. В този разтвор се разбъркват 36,3 g захароза и 36,3 g натриев металилсулфонат. Накрая се добавят 8,8 g меркаптоетанол, 0,02 g железен II-сулфат в 10,0 g вода и 3 g 35 %-ов водороден пероксид. Температурата се покачва от 25 °C на 101 °C и спада обратно. При 75 °C се добавят 2 g хидроксиламониевхлорид в 15 вода и 14,3 g 35 %-ов водороден пероксид, от което температурата се покачва на 79 °C. Чрез нагряване температурата се повишава до 95 °C и се поддържа така 2 часа. След това се добавя 15 g 35 %-ов водороден пероксид, сваля се температурата до 70 °C, неутрализира се с 204 g 45 %-на натриева основа и се полимеризира още 30 минути при 70 °C. Готовият полимеризат е светло жълт и бистър, има съдържание на сухо вещество 41,1 %, вискозитет 80 mPa.s и рН-стойност 6,6. Като средна бройна и средна тегловна молекулна маса е измерено  $M_n = 1412$  и  $M_w = 4939$ . Остатъчното мономерно съдържание на акрилова киселина възлиза на 0,006 %, а тази на натриев металилсулфонат - на 0,143 %.

Пример 13.

82,2 g акрилова киселина се разрежда с 414,8 g вода и се смесва с 21,1 g натриева основа (50 %-на), 58,1 g натриев металилсулфонат, 116,2 g захароза и 205,4 акриламидов разтвор (40 %-ов воден разтвор). След добавяне на 8,8 g меркаптоетанол, 0,02 g железен II-сулфат в 10 g вода и 3 g 35 %-ов водороден пероксид температурата се повишава от 25 °C на 70 °C, след което се добавят още 2 g хидроксиламониев хлорид в 15 g вода 14,3 g 35 %-ов водороден пероксид. Температурата се повишава до 79 °C, след което се нагрява в награвателна вана до 95 °C и се задържа при тази температура 2 часа. След това се охлажда до 45 °C и се неутрализира с 67,3 g 50 %-ова натриева основа. Полимеризатът е оцветен тъмно кафяво и е бистър, съдържа 36,8 % сухо вещество, вискозитетът му е 35 mPa.s, а рН-стойността му е 7,00.

Пример 14

192,8 g акрилова киселина се смесва с 272,6 g вода, 55,1 g 45 %-ова натриева основа, 100 g натриев металилсулфонат и 150 g захароза. При 25 °C се добавят 8,8 g меркаптоетанол, 0,02 g железен сулфат в 10 g вода и 3 g 35 %-ен водороден пероксид. Температурата се покачва на 91 °C, след което спада. При 72 °C се добавят 2 g хидроксиламониев хлорид в 15 g вода и 14,3 g 35 %-ен

водороден пероксид и се поддържа температура 95 °C в продължение на два часа. Полимеризатът е бистър, с тъмно кафяв цвят, рН- стойността му възлиза на 6,3, вискозитетът му е 530 mPa.s, а сухото вещество е 51,2 %. Като средна бройна и средна тегловна молекулна маса са измерени  $M_n = 841$  и  $M_w = 2554$ .

5    Остатъчното мономерно съдържание на акрилна киселина възлиза на 0,002 % , а на натриев металилсулфонат, на 0,77 %

#### Пример 15

30 тегловни % смес от 212,1 г акрилова киселина, 150 г захароза, 75 г натриев металилсулфонат, 287,7 г вода и 54,6 г 50 %-ова натриева основа се

10    подават в реактора и при 21 °C се смесват с 2,6 г меркаптоетанол, 0,9 г 35 -ов водороден пероксид и 0,02 г железен-II-сулфат в 8,6 г вода, от което температурата се повишава до 86 °C. Тогава се добавят 6,2 г меркаптоетанол и 0,02 железен II-сулфат в 8,6 г вода и едновременно в течение на един час се

15    дозира допълнително остатъкът на гореспоменатата мономерна смес, както и един разтвор от 2,1 г 35 %-ен водороден пероксид в 1,4 г вода. Температурата се поддържа на 85 °C. След завършване на дозировката се добавят 14,3 г 35 %-ен водороден пероксид. Температурата се покачва на 97 °C, след което пак спада. При достигане на 85 °C се добавят 2 г хидроксиламониев хлорид в 8,5 г вода и тази температура се задържа в течение на 2 часа. След това се охлажда до 40 °C и

20    се неутрализира с 173,8 г 50 %-на натриева основа. Полимеризатът е тъмно кафяв и бистър, сухото му вещество възлиза на 52,8 %, рН-стойността - 6,7 и вискозитетът - 1040 mPa.s. Средната бройна и средната тегловна молекулна маса са определени на  $M_n = 1755$   $M_w = 6773$ . Остатъкът от акрилова киселина възлиза на 0,01 %, а този на натриев металилсулфонат - на 0,32 %.

#### Пример 16

25    212,1 г акрилова киселина се смесва с 281,3 г вода, 54,6 г 50 %-на натриева основа, 75 г натриев металилсулфонат и 150 г захароза и при 25 °C се добавят 8,8 г меркаптоетанол, 0,02 г железен II-сулфат, в 10 г вода и 3 г 35 % ен водороден пероксид. Температурата се покачва до 101 °C, след което спада

30    отново. При 80 °C се прибавят 2 г хидроксиламониев хлорид в 8,6 г вода и 5 г натриев персулфат в 15,0 г вода, а накрая се задържа в продължение на 70 минути температура 85 °C. След охлаждане до 40 °C се неутрализира със 173,8 г 50 %-ва натриева основа. Полимеризатът е бистър и жълт, има съдържание на сухо вещество 51,5 %, вискозитет 360 mPa.s и рН стойност 6,5.

Пример 17

212,1 g акрилова киселина се смесва с 2,5 g триалиламин, 281,3 g вода, 54,6 g 50 %-ова натриева основа, 75 g натриев металилсулфонат и 150 g захароза, след което, при 20 °C се добавят 0,02 g железен II-сулфат в 10 g вода и 3 g 35 %-ен водороден пероксид. След леко загряване температурата се покачва за 90 минути до 102 °C. Оставя се след това да изстива и при 75 °C се добавят 2 g хидроксиламониев хлорид в 15 g вода и 14,3 g 35 %-ов водороден пероксид и се разбърква един час при 95 °C. След това се охлажда до 40 °C и се неутрализира със 174 g 50 %-ова натриева основа. Полимеризатът е бистър и кафяв, има съдържание на сухо вещество 52,3 %, вискозитет 1900 mPa.s и рН стойност 7,6. Като средна бройна и средна тегловна молекулна маса са измерени на  $M_n = 2558$  и  $M_w = 8467$ .

Пример 18

74,7 g акрилова киселина, 26,4 g натриев металилсулфонат, 150 g захароза, 186,6 g вода и 43,4 g натриев хидроксид се разтварят заедно, влагат се в реактор и се загряват до кипене. След това, в течение на време от 5 часа се дозира разтвор от 137,4 g акрилова киселина, 48,6 g натриев металилсулфонат и 50 g вода, както и през 6 часа по 80 g 30 %-ов разтвор от водороден пероксид и 96 g 25 %-ов воден разтвор от натриев персулфат. В края на дозирането се разбърква още един час, след което се охлажда до 40 °C и се неутрализира със 166,9 g 50 %-ова натриева основа. Полимеризатът е безцветен и бистър, има съдържание на сухо вещество 52 % и вискозитет 820 mPa.s. Остатъчното количество мономер възлиза на 0,002 % акрилова киселина и 0,025 % натриев металилсулфонат. Като средна бройна и средна тегловна молекулна маса са измерени  $M_n = 2014$  и  $M_w = 5135$ .

Пример 19

190,8 g акрилова киселина, 261,0 g вода, 49,0 g 50 %-ова натриева основа, 150 g захароза, 75 g натриев металилсулфонат и 21,2 g винилов ацетат се разтварят съвместно и се подават в реактора. След прибавяне на 8,8 g меркаптоетанол, 0,02 g железен-II-сулфат в 10 g вода и 3 g 35 %-ов водороден пероксид температурата се покачва от 23 °C на 88 °C, след което се сваля до 75 °C, когато се добавят още 2 g хидроксиламониев хлорид в 15 g вода и 14,3 g 35 %-ов водороден пероксид. Температурата се качва за кратко време до 90 °C, след което, в нагревна вана се задържа в продължение на един час при 86 °C. След

това се поставя един водотделител, за да се отдестилира непреобразуваният  
винилацетат. При това се отделят за един час 5 g винилацетат и 31,7 g вода, като  
температурата в реактора се повишава до 99 °C. Накрая се охлажда и се  
неутрализира с 50 %-на натриева основа. Полимеризатът е бистър и с тъмно кафяв  
5 цвят, съдържанието му на сухо вещество е 51 %.

Сравнителен пример 1 (по DE 37 14 732 C2)

108 g акрилова киселина се неутрализира с 300 g 20 %-ова натриева  
основа, 91 g глюкоза се разтварят в 100 g вода и се смесват с 49 g 35 %-ов  
разтвор от H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 100 g вода се загряват в реакционен съд до 85 °C и тогава се  
10 добавят за 90 минути акриловата киселина и глюкозовият разтвор, като се  
поддържа рН -стойността на 9,0. 10 минути след завършване на дозирането  
температурата се повишава бързо до 103 °C, при което полимеризатът се оцветява  
жълто. Накрая се охлажда.

Полимеризатът има съдържание на сухо вещество 30,6 % и вискозитет 220  
15 mPa.s. Чрез добавяне на солна киселина полимерът може да се отдели като  
слизеста утайка.

Сравнителен пример 2 (по DE 40 03 172 A1, Пример 21)

243 g вода, 160 g захароза, 47,9 g анхидрид на малеинова киселина, 0,57  
фосфориста киселина и 2 g натриев хидрогенсулфит се залагат в реакционен съд и  
20 се разбъркват в продължение на един час при 80 °C и подаване на азотен поток.  
След това бавно се подава 70,5 g 50 %-ова натриева основа и се дозират  
равномерно в продължение на 5 часа при 80 °C разтвор от 133,6 g акрилова  
киселина в 141,9 g вода и в продължение на 6 часа разтвори от 8,1 g 35 %-ов  
водороден пероксид в 37,6 g вода и 2,85 g натриев сулфат в 40 g вода. Накрая  
25 съставът се нагрива още 2 часа. Полимерният разтвор има съдържание на сухо  
вещество 37,7 % и вискозитет 155 mPa.s.

Сравнителен пример 3 (по DE40 03 172 A1)

290 g малтодекстрин МД 14 (декстрозна еквивалентна стойност 14, фирма  
Avebe), 470 g вода, 4,2 ml 0,1 %-ен воден разтвор на железен-II-амониев сулфат,  
30 101,4 g анхидрид на малеинова киселина и 74,5 g натриев хидроксид се залагат в  
реакционен съд и се загряват до кипване. След началото на кипенето се дозира в  
продължение на 5 часа смес от 120 g акрилова киселина и 132,7 g 50 %-ов разтвор  
от натриева сол на акриламидометилпропансулфонова киселина и в течение на 6  
часа 80 g 30 %-ов водороден пероксид и разтвор от 24 g натриев персулфат в 72

g вода и при това се поддържа температурата на кипене на сместа. След края на последното инициращо дозиране загряването продължава още един час. След това се неутрализира с 155 g 50 %-на натриева основа. Получава се мътен кафяв разтвор със съдържание на сухо вещество 45,2 % и вискозитет 560 mPa.s. Утайка  
5 от този мътен разтвор се отделя в продължение на 14 дни.

Сравнителен пример 4.

108,9 g захароза, 185 g вода, 77 g анхидрид на малеиновата киселина, 2,2 g железен-II-амониев сулфат и 112,8 g 50 %-ова натриева основа се залагат най-напред в реактора и се нагряват до кипене. След започване на кипенето, в  
10 продължение на 4 часа се дозира разтвор от 77 g акрилова киселина, 54,4 g натриев металилсулфонат и 94 g вода и в продължение на 5 часа, разтвор от 34 g 35 %-ов водороден пероксид, 12 g натриев персулфат и 66 g вода. След това се разбърква още един час при създаване на обратен поток и накрая се неутрализира с 93,6 g 50 %-ова натриева основа. Кафявият полимерен разтвор е  
15 бистър, има вискозитет 74 mPa.s и съдържание на сухо вещество 43,8 %. По време на цялата реакция на полимеризация се наблюдаваше отделяне на въглероден диоксид.

Сравнителният пример 4 беше изпълнен с анхидрид на малеиновата киселина като комономер, съгласно DE 40 03 172 A1 и демонстрира обусловената  
20 от това загуба на карбоксилни групи от отделянето на CO<sub>2</sub> и силния спад на качеството му да свързва калция (Таблица 4) в сравнение с полимеризатът съгласно изобретението, по Пример 7. Сравнителният пример 4 се различава в състава на мономера от Пример 7 по това, че 50 % от акриловата киселина е заменена с анхидрид на малеиновата киселина.

25 Сравнителен пример 5.

154 g акрилова киселина, 444 g вода, 54,5 g натриев металилсулфонат, 113,7 g малтодекстрин (DE-стойност 20) и 39,6 g 50 %-ова натриева основа се разтварят в реактора и при 28 °C се смесват с 4,4 g меркаптоетанол, 0,02 g железен сулфат в 8,6 g вода и 3 g 35 %-ов водороден пероксид в 1,4 g вода.  
30 Температурата при това се повишава до 62 °C. Тогава се добавят още 2 g хидроксиламониев хлорид в 8,6 g вода и 14,3 g 35 %-ов водороден пероксид в 7 g вода. Температурата отново се покачва, за да достигне при 75 °C своя максимум. При използване на външна нагревателна вана температурата се повишава до 95 °C и се поддържа така два часа. След това се охлажда до 30 °C и се неутрализира

с 126,2 g 50 %-ова натриева основа, а с 13,7 g вода се довежда до съдържание на сухо вещество 36,5 %. Полимеризатът е мътен, с кафяв цвят и има вискозитет 90 mPa.s. Мътилката се утаява в продължение на няколко дни.

- 5 Сравнителният пример 5 е изпълнен въз основа на Пример 7, но захарната компонента е заменена с един дериват на нишесте (малтодекстрин). Така е продемонстрирано, че употребата на по-високомолекулни полизахариди често води до мътни и нееднородни полимеризати.

Определяне на устойчивостта спрямо твърди води.

- 10 Към пробна вода с 33,6 °dH (чисто калциева твърдост) бе подадено известно количество 10 %-ов разтвор от Графт-кополимер, вари се 5 минути на котлон и след това се проверява оптически за прозрачност, опалесценция и замътненост. Чрез вариране на количеството на Графт-кополимера се определя концентрацията на грам продукт (сухо вещество) на литър твърда вода, при която
- 15 за първи път, след като предшестващите проби са давали замътненост / опалесценция се появява бистър разтвор.

Резултатите показват ясно, че с полимеризатите съгласно изобретението се получава ефективно инхибиране на котления камък или подобни отлагания, на съставните части на твърдата вода.

20

Таблица 2

Продукт според пример Nr.	Устойчивост на твърда вода: бистра при (g сухо вещ./ l)
4	1,5
8	2,0
9	0,5
12	2,0
13	> 1,0
16	2,5
Сравнит. пример 1	> 3,0
Сравнит. пример 2	3,0

Проби за диспергиране.

За да се покаже диспергиращото въздействие на Графт-кополимерите съгласно изобретението върху пигментите, беше въведен талк (фин талк C10 на фирма OMYA) във водни разтвори на Графт-кополимери при рН 12,0 до съдържание на пигмент 65 % и вискозитетът бе записван веднага и след 7 дни, както и разбъркваемостта (оценявана от 1 - най-добра, до 6). Като ниво на техниката беше избрана за сравнение комбинацията от POLYSALZ®-S / LUMITEN®-P-T (на фирма BASF AG). Добавката на диспергиращо средство възлизаше на 0,2 % на абсолютно сух пигмент, респ. при пробата с POLYSALZ®-S / LUMITEN®-P-T, съответно на препоръките на производителя 0,15 / 1 % на абсолютно сух пигмент.

Таблица 3

Диспергатор	Вискозитет на пастата (mPa.s, Brookf, 100 об/мин) след престояване:			Разбъркваемост- 1 : мн. добра 6 : мн. лоша
	веднага	сл. 7 дни	сл. 14 дни	
по пример 1	262	261	280	3 - 4
по пример 3	290	455	-	3
LUMITEN® -P-T + POLYSALZ®-S	280	340	358	3

15

Определяне способността да се свързва калций.

Способността да се свързва калций се определя по т.н. Hampshire - тест, при който полимерът се титрува с разтвор на калциев ацетат в присъствието на карбонатни йони. Крайната стойност на титруването се дава в mg CaCO<sub>3</sub> / g полимер.

Провеждане: 1 g комплексообразувател се разтваря в 50 ml дестилирана вода, неутрализира се с натриева основа, смесва се с 10 ml 2 %-ов разтвор на натриев карбонат, допълва се до 100 ml и се довежда до рН-стойност 11,0. Титруването се извършва с 0,25 ml разтвор на калциев ацетат до появяване на

25

видимо и трайно размъване/отделяне. Състоянието преди размъване се забелязва като лека опалесценция, като преходът е по-къс или по-широк в зависимост от избрания комплексообразувател. Някои от полимеризатите съгласно изобретението имат толкова високи комплексирани качества, че освен  
5 опалесценция, не се появява по-нататък никакво размъване.

Таблица 4

Продукт по Пример Nr.	Способност за свързване на калций по Hampshire (mg CaCO <sup>3</sup> / g полимер)
1	1898
2	990
3	лек опал, без размъване / отделяне
4	2104
5	2148
7	1642
8	2061
9	лек опал, без размъване / отделяне
10	1931
11	2972
12	1169
13	>3000
14	2216
15	1450
16	1490
18	2172
Сравн. пример Nr.1	299
Сравн. пример Nr.2	697
Сравн. пример Nr.4	497

10 Полимеризатите съгласно изобретението показват твърде високи стойности на способността да свързват калций. При употребата на анхидрид на малеиновата киселина (сравнителни примери 2 и 4), респ. при отсъствието на мономери,

съдържащи групи на сулфонова киселина (сравнителен пример 1) се получават полимеризати с по-ниска способност да свързват калций.

#### Биологична разградимост.

- 5 Биологичната разградимост може да се определи по различни методики. Тестът на Zahn Wellens напр. изследва спадането на въглерода в един тестов медиум, съдържащ шлам от пречиствателна инсталация. Тъй като обаче спадането на въглерода може да е резултат както от биологично разграждане, така също и от адсорбция на шлама, сигурна интерпретация на резултатите не е възможна.
- 10 Затова, за определяне на биологичната разградимост бе избрана една разновидност на теста MITI (OECD Guideline 301 for Testing Chemicals), при който се мери количеството кислород, консумирано при разграждането. Грешки в оценката от проблеми на адсорбцията в шлама при това не могат да се появят. Графт-полимеризатът от Пример 7 при това показва по гореспоменатия MITI-тест
- 15 сле 28 дни биологично разграждане от 78,5 % BSB / CSB, Този резултат показва една добра биологична разградимост.

Таблица 5

Време (дни)	Биологична разградимост (% BSB / CS)
0	0
7	0
14	46,5
21	61,0
28	78,5

- 20 Като втори тест за разграждане бе приложен модернизираният тест STURM, съответстващ на Насоки на Европейската общност 84/449/EWG C5 и на OECD Guideline No. 301 B. По него беше определена, според отделянето на въглероден диоксид в течение на 28 дни, за биологическата разградимост на полимера по
- 25 Пример 20 стойност 89 %.

	Време (дни)	Биологическа разградимост (% BSB / CSB)
5	30 мин.	1
	3	18
	7	34
	12	51
	18	76
10	21	77
	26	91
	28	89

#### Пример 20

15 Тук се повтаря Пример 9 с тази промяна, че се използват 36,3 г метоксиполиетиленгликоол метакрилат и 36,3 г натриев металилсулфонат. Полимеризатът има съдържание на сухо вещество 36,3 %, рН-стойност 6,3 и вискозитет 80 mPa.s. Като средна бройна и средна тегловна молекулна маса бяха определени  $M_n = 2009$  и  $M_w = 7170$ .

#### 20 Пример 21

Към разтвор от 154 г акрилова киселина, 39,6 г 50 %-ова натриева основа, 108,9 г натриев сулфатетилметакрилат (50 % воден разтвор), 136,1 г гликоза в 372 г вода, при 25 °C се прибавят 8,83 г меркаптоетанол, 0,02 г железен сулфат (разтворен в 10 г вода), както и 3 г 35 %-ов разтвор на водороден пероксид (разтворен в 5 г вода). Температурата се покачва за 9 минути до 80 °C, когато се добавят още 2 г хидроксиламиново хидрохлорид (разтворен в 10 г вода) и 14,3 г 35 % водороден пероксид (разтворен в 10 г вода). След това се загрява до 95 °C и тази температура се поддържа два часа. След охлаждане се неутрализира с 126,2 г 50 %-ова натриева основа. Полимеризатът има съдържание на сухо вещество 36,1 %, рН-стойност 5,5 и средна бройна и средна тегловна молекулна маса, съответно  $M_n = 1684$  и  $M_w = 6800$ .

Пример 22

Тук се повтаря Пример 3 с това изменение, че вместо AMPS намира приложение еквивалентно тегловно количество винилфосфонова киселина. Ходът на полимеризацията в началната фаза е малко забавен, но с леко, кратковременно подгряване става ясно екзотермичен. Полимеризатът има съдържание на сухо вещество 52,0 % и вискозитет 960 mPa.s, рН-стойността възлиза на 5,4.

Пример 23

Съответно на хода на протичане на опитите при Примери 1 - 8, получава се един полимер със следните мономерни съставни части:

Първоначална шихта: 61,6 g акрилова киселина, 43,6 g хидроксиетилглюкозид, 21,8 g Na-металилсулфонат, 170,5 g вода и 15,8 g 50 %-ова натриева основа.

Инициране: 3,5 g меркаптоетанол, 8 mg железен II-сулфат, разтворен в 8 g вода, 1,2 g водороден пероксид (35 %-ов), както и 0,8 g хидроксиламинхидрохлорид разтворен в 8 g вода и 5,7 g водороден пероксид (35 %-ов), разтворен в 7 g вода.

Неутрализация: 50,5 g натриева основа (50 %-на)

Полимеризатът има съдържание на сухо вещество 34,9 %, рН-стойност 7,0 и вискозитет 37,5 mPa.s. Способността да свързва калций възлиза на 1369 mg CaCO<sub>3</sub>/g сухо вещество от полимера.

Пример 24

При едно доразвитие на Пример 3, на мястото на използвания там AMPS-мономер, се употребява 187,5 g 40 % разтвор на натриева сол на алилиминодиоцетна киселина. Полимеризатът има съдържание на сухо вещество 53 % и вискозитет 1210 mPa.s. Устойчивостта му спрямо твърда вода възлиза на 2,0 g полимер сухо вещество/1.

Пример 25

192,8 g акрилова киселина се разрежда с 276,7 g вода и се смесва с 49,6 g натриева основа (50 %-ова), 150,0 g захароза, 75 g натриев метилсулфонат, както и с 25 g метоксиполиетиленглюколметакрилат (17 мола EO). След добавянето на 20 mg железен II-сулфат, разтворен в 10 g вода и 4,4 g меркаптоетанол,

полимеризацията се стартира с помощта на 3,0 g 35 %-ов водороден пероксид, разтворен в 10 g вода. След достигане на температурния максимум от 87 °C се добавя разтвор от 4,5 g натриев персулфат в 40 g вода и се разбърква в продължение на 2 часа при 95 °C. Охлажда се и се неутрализира със 158,0 g 50%-ова натриева основа. Полимеризатът има съдържание на сухо вещество 50 %, молекулна маса  $M_w = 6 \times 10^3$  и  $M_n = 1,8 \times 10^3$ , както и устойчивост спрямо твърда вода от 1,5 g полимер сухо вещество/1.

По Пример 25 беше произведен полимеризат, при който вложените количества натриев металилсулфонат и метоксиполиетиленгликоол (17 мола EO) бяха по 50 g. Продуктът имаше съдържание на сухо вещество 50 % и не показваше никакви отделения при размътващото титруване за определяне на способността да свързва калций. Устойчивостта му спрямо твърда вода възлизаше на 1,5 g полимер сухо вещество/1.

#### 15 Пример 26

##### Пране на обагрени тъкани

Тук ще бъде описано приложението на полимеризатите съгласно изобретението на примера на пране на памучна тъкан след реактивно багрене.

Най-напред се изпуска багрилната баня и след това се :

- 20 1. изплаква 10 мин. с доливане при 60 °C
2. изплаква се в прясна баня 10 мин при 90 °C
3. на кисва се 10 минути при 90 - 95 °C с 1 g / литър полимеризат по Пример 9 и 15 минути се изплаква при 45 °C.

Памучната тъкан е интензивно обагрена, без петна и има добра устойчивост на пране.

Горепосочените времена, температури и последователности са примерни. Приложението на полимеризатите съгласно изобретението може да се осъществява и при други условия на перилния процес.

#### 30 Пример 27

##### Поведение на диспергиращото средство при високоалкални бани

Пробни разтвори (500 ml) баня от вода при 24 °dH, 10 g/l NaOH и полимеризат съгласно изобретението се загряват до температура на кипене, 15

минути се задържат при тази температура и след това се охлаждат. Дефицитът в банята се компенсира с добавка на вода (20<sup>o</sup>dH).

Таблица 6 показва как изглеждат разтворите в зависимост от вложеното количество, при сравнение с пазарните продукти I, II и III.

5

Таблица 6

Вложено количество ⇒	0,5 g/l	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Продукт ↓				
Продукт I	коагулация	коагулация	коагулация	бистър
Продукт II	коагулация	коагулация	бистър опал	бистър
Продукт III	мътен опал	бистър	бистър	бистър
Полимеризат по Пример 25	мътен опал	бистър	бистър опал	бистър

Бистри разтвори се получават при влагане на повече от

10

3 g/l при I

2 g/l при II

1 g/l при III

1 g/l при полимеризат по Пример 25

15

#### Пример 28

Гранки от суров памук се варят 30 минути при съотношение на банята 1 : 10 с 5 ml оцетна киселина. 200 ml от банята след това се охлаждат на 60 °C и се смесват с по:

20

0,5 g/l, 1,0 g/l и 2,0 g/l от полимеризата по Пример 25,

0,05 g/l индантреново синило BC Coll

20,0 ml/l 50 %-на NaOH и

5,0 g/l концентриран хидросулфит.

След престояване от 15 минути (при 60 °C) всяка баня се изсмуква през синилен филтър.

25

Полимеризатите показват добър диспергиращ ефект и при приложените концентрации педотвратяват отделянето на коагулати.

Пример 29

Обагрени черно PES-влакна на снопче се третират в баня със съотношение 1 : 20 и с 1 g/l полимеризат по Пример 25 и 1 g/l SOLOPOL®DP (мастноаминов етоксилат, търговско название на фирмата Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, Krefeld) 20 минути при 70 - 80 °C и след това се изплакват горещо и студено. Олигомери и прах от багрило и влакно се отстраняват.

Пример 30

В 500 ml-ова мерителна колба се разтварят 5 g от полимера по Пример 16 в дестилирана вода и се допълва до мерителния белег. След това се пипетират по 10 ml в 150 ml-ови чаши и се разреждат с 80 ml дестилирана вода.

Във всяка проба се залагат различни количества разтвор от FeCl<sub>3</sub> с концентрация 48,41 g FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O на литър. След това, с внасяне на 0,1 n NaOH респ. 0,1 n HCl се довеждат до желаната стойност на pH. Разтворът се пренася в 250 ml-ова кръгла колба и се вари един час на обратен хладник.

След охлаждане до стайна температура се прави оценката.

За определяне на способността да свързва желязо се приема тази проба от поредицата концентрации, при която още не се забелязва размътане / отделяне, докато следващата проба вече показва размътане / отделяне.

Пресмятането се извършва в mg Fe<sup>3+</sup> / 1 g сухо вещество в продукта.

pH	Способност да свързва желязо в mg Fe <sup>3+</sup> /g полимер сухо вещество
7	600
9	800
11	350

Пример 32

Едно избелване на линтери от 100 % памук със степен на белота 29,5 (по Elrepho) е проведено в баня със съотношение 1 : 20 при следните етапи на третиране:

- 1. етап** Третиране с баня от:
- 1 ml/l HCl конц. (37 %-на)
  - 2 ml/l от една комбинация, съдържаща
- 42,0 части полимеризат по Пример 25 в кисело крайно

- състояние
- 10,0 части млечна киселина
- 25,0 части глюконова киселина
- 4,0 части фосфонова киселина
- 5 14,0 части мастно алкохолполиглюколетерен сулфат C12 - C 18
- 5,0 части антипенителен EO-PO- блокполимеризат
- 30 минути при 25 °C
- 2. етап** A) третиране с баня от:
- 10 ml/l 50 %-на NaOH
- 10 2 g/l Lavoral® S313 (търговски продукт на Chemische Fabrik  
Stockhausen GmbH)
- 45 минути при 95 °C
- B) третиране с баня от:
- 10 ml/l 50 %-на NaOH
- 15 2 g/l от комбинацията по етап 1
- 45 минути при 95 °C
- C) третиране с баня от:
- 10 ml/l 50 %-на NaOH
- 20 2 g/l от полимеризата съгласно изобретението, по Пример 25
- 45 минути при 95 °C.
- 3. етап** третиране с баня от:
- 3 ml/l от комбинацията по етап 3 и
- 8 ml/l 35 %-ен водороден пероксид
- 45 минути при 95 °C
- 25 Водородният пероксид най-напред се разрежда в разтвор от  
комбинацията по етап 1 и част от водата и се прибавя горещ бавно  
след това.
- Банята се изпуска и материалът се изплаква на горещо с прибавяне на 2  
ml/l полимеризат по Пример 25 при 80 °C.
- 30 3 проби от избеления материал показват степен на белота 68,7 / 69,8 / 69,7.

### Пример 33

#### **Обработка на кожа**

Пригодността на полимеризатите съгласно изобретението за обработка на

кожи е показана с примери за хромово дъбене на цепена кожа и окончателно дъбене на лицева кожа. При хромовото дъбене кожата се третира в разтвори от хромови соли, за да се отложи хром в колагеновата структура на кожата. При това трябва да премине възможно повече хром от водната баня в кожата. Един от полимеризатите съгласно изобретението, този по Пример 7, беше приложен за тази цел с добър резултат и повишението на хромовото съдържание на кожата беше забележимо повишено.

Таблица 7

10

Хромово съдържание на остатъчната баня		Съдържание на хромов оксид в кожата	
преди прилагане на полимера (g / l)	след прилагане на полимера (g / l)	преди прилагане на полимера (g / l)	след прилагане на полимера (g / l)
3,51	0,56	2,3	3,3

15

При окончателно дъбене на лицева кожа като критерии са използвани мекотата, здравината на гънките, цвета на кожата и плътността. В сравнение с едно обикновено за пазара средство за окончателно дъбене на базата на акриламид/акрилова киселина, беше тестван гореспоменатият полимеризат по Пример 7 и даде следните резултати:

Таблица 8

	Полимер според Пример 7	Обикновен за пазара полимер
Мекота	2	3
Здравина на гънки	3	2
Цвят на кожата	много светъл	светъл
Плътност	1,8 - 1,9	1,9 - 2,0

20

\* Градацията на оценките е 1 - 6, като с 1 се оценява най-доброто.

## ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Графт-кополимеризати от монозахариди, ди- и олигозахариди, както и техни реакционни продукти, като сорбит, маннит, глюконова и глюкуронова киселина, както и алкилглюкозиди, алкилов, хидроалкилов, или карбоксиалкилов етер и мономерна смес, получаеми посредством радикална Графт-кополимеризация на мономерни смеси от:

А) 38,4 - 96 тегловни % от най-малко една моноетиленно ненаситена С3 - С10- монокарбонова киселина и/или нейна сол с едновалентни катиони или смеси от моноетиленно ненаситени С 3 - С 10 монокарбонови киселини и/или техни соли с едновалентни катиони.

В) 4 - 55 тегловни % от един моноетиленно ненаситен, съдържащ сяроокисела група мономер, един моноетиленно ненаситен серноокисел естер и/или винилфосфонова киселина и/или техни соли с едновалентни катиони.

С) 0 - 30 тегловни % от най-малко един водоразтворим, моноетиленно ненаситен полиалкиленглюколов етер от (мет)алилалкохол или полиалкиленглюколов естер на (мет)акрилова киселина, който евентуално може да бъде крайно свързан и съдържа 2 - 50 мола алкиленоксидни единици за мол (мет)акрилова киселина или (мет)алилалкохол.

Д) 0 - 45 тегловни % от най-малко едно друго водоразтворимо, радикално полимеризуемо съединение, което повишава молекулното си тегло чрез по-висока степен на полимеризация като акриламид или съдържа най-малко две етиленно ненаситени двойни връзки или една етиленно ненаситена двойна връзка, както и една друга функционално омрежващо действаща група и така, посредством бифункционално омрежване повишава молекулното тегло.

Е) 0 - 30 тегловни % по-ниско ратворими или неразтворими във вода радикално полимеризуеми естери на алкил- и/или хидроксиалкил(мет-) акрилова киселина, моно- и диалкилестери на на малеинова киселина, както и N-акрилови и N, N' диалкил(мет-)акрилови амиди и естери на винилкарбонова киселина,

които сумарно от А) до Е) правят 100 тегловни процента, в присъствието на моно-, ди- и олигозахариди, техни продукти на реакции, като сорбит, маннит,

глюконова киселина, глюкуронова киселина, както и алкилглюкозиди, алкил-, хидроксиалкил-, или карбоксиалкилетер или техни смеси, при което съдържанието на тези захаридни компоненти възлиза на 5 до 60 тегловни % от общата смес.

5 2. Графт-кополимеризати съгласно претенция 1, характеризиращи се с това, че съдържат като мономери А акрилова и/или метакрилова киселина, техни алкали или амониеви и/или аминови соли.

10 3. Графт-кополимеризати съгласно претенция 1, характеризиращи се с това, че съдържат като мономери В алилсулфонова киселина, металилсулфонова киселина, акриламидометилпропансулфонова киселина, винилсулфонова киселина, сулфатоетил(мет)акрилат и винилфосфонова киселина и/или соли на тези киселини с едновалентни катиони.

15 4. Графт-кополимеризати съгласно претенция 1, характеризиращи се с това, че съдържат като водоразтворими, моноетиленно ненаситени, модифицирани с алкиленоксид, алилалкохол или естери на ненаситени карбонови киселини като акрилова киселина или метакрилова киселина, чиито алкохолни компоненти са модифицирани с алкиленоксид.

20 5. Графт-кополимеризати съгласно претенция 1, характеризиращи се с това, че съдържат като мономери действащи повишаващо на молекулното тегло на мономер D, както и такива с многократно моноетиленно ненаситени двойни връзки или с една етиленно ненаситена двойна връзка или с някоя друга функционална омрежващо действаща група.

25 6. Графт-кополимеризати съгласно претенция 1, характеризиращи се с това, че съдържат като мономер Е акриламид, естери на алкилова и/или хидроксиалкил(мет)акрилова киселина, моно- и диалкилестери на малеинова киселина, както и N-алкилови и N,N-диалкил(мет)акриламиди и естери на винилкарбонова киселина.

30 7. Метод за производството на Графт-кополимеризати по претенции 1 до 6 от моно- ди- и олигозахариди, чиито реакционни продукти, техните деривати или техните смеси и моноетиленно ненаситени мономери в разтвори или суспензии при температури до 200 °C посредством радикални полимеризационни инициатори, характеризиращ се с това, че се влага една смес от 5 - 60 тегловни % моно-, ди- и олигозахариди, техни реакционни продукти и техни деривати или техни смеси и 95 - 40 тегловни процента от:

А) 45 - 96 -тегловни % поне една моноетиленно ненаситена C3 - C10 монокарбонова киселина или нейни соли с едновалентни катиони;

5 В) 4 - 55 тегловни % от поне един моноетиленно ненаситен и съдържащ групи на сулфонова киселина мономер, един моноетиленно ненаситен естер на сярната киселина и/или винилфосфонова киселина и/или нейни соли с едновалентни катиони,

С) 0 - 30 тегловни % от най-малко едно водоразтворимо, моноетиленно ненаситено съединение, което е било модифицирано с 2 - 50 мола алкиленоксид на мол,

10 D) 0 - 45 тегловни % от най-малко един друг, водоразтворим радикално полимеризируем мономер,

Е) 0 - 30 тегловни % от друг слабо разтворим или неразтворим във вода, радикално полимеризуем мономер,

15 които като сума от А до Е възлизат на 100 %, и че съставните части на общата смес от захаридни компоненти и моноетиленно ненаситени мономери се въвеждат за полимеризацията изцяло или отчасти предварително, а остатъка се дозира допълнително, или пък всички съставни части се дозират.

8. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 за свързване на многовалентни метални йони.

20 9. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 за инхибиране на водна твърдост.

10. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 като добавка и компоненти на перилни и почистващи средства.

25 11. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 като добавка и компоненти в перилни бани.

12. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 при облагородяване на текстил.

30 13. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 като спомагателно средство при предварително третиране на влакнести суровини или текстилни материали.

14. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 като спомагателно средство при варене, скробване, избелване на влакнести суровини, влакна и текстилни материали.

15. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 като спомагателно средство при багрене на естествени и/или синтетични влакна или текстилни материали.

5 16. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 като спомагателно средство при текстилно печатане, по-специално при допълнително изпиране при реактивен печат и устойчиви на пране багрила на естествени или синтетични влакна или текстилни материали.

10 17. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 като спомагателно средство при обезскробяването на естествени или синтетични влакна или текстилни материали.

18. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 като спомагателно средство съгласно претенции 12 - 17, характеризираща се с това, че те се прилагат в комбинация с тензиди, по-специално с анионни тензиди.

15 19. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 като спомагателни средства по претенции 12 - 18, характеризираща се с това, че те се прилагат в комбинация с комплексообразуващи карбонови киселини.

20 20. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 като спомагателно средство съгласно претенции 13 и 14, 18 и 19, характеризираща се с това, че се прилагат при безхлорно избелване, за предпочитане в многоетапен процес в сменяща се баня за третиране или в непрекъснат процес.

21. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 при производството на пигменти и дисперсии от багрила.

25 22. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 като спомагателно средство при производството на хартия за производството на дисперсии от пигменти или напълнители, както и за бои за повърхностно нанасяне.

23. Употреба на Графт-кополимеризати съгласно претенции 1 до 6 като спомагателно средство при производството на кожи.

30