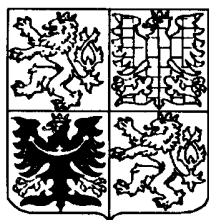


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 07.10.94
(32) 09.04.92
(31) 92/9207795
(33) GB
(40) 12.04.95

(21) 2475-94

(13) A3

6(51)

C 08 F 220/04

C 08 G 61/12

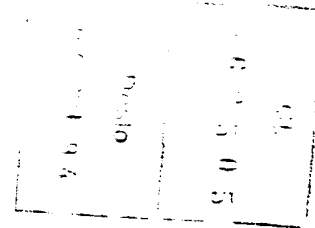
C 11 D 3/37

(71) Unilever NV, Rotterdam, NL;

(72) Hales Stephen G., South Wirral, GB;
Khoshdel Ezat, Wirral, GB;
Polywka Robert, Guilden Sutton, GB;

(54) Polymery pro použití v mycích a pracích
prostředcích, způsob jejich přípravy a prací
prostředky s jejich obsahem

(57) Karboxylové polymery pro použití v pracích prostředcích
obsahují ketonové strukturní jednotky, začleněné do základního
řetězce polymeru. Jednotky do něho mohou být zavedeny po-
mocí sloučeniny 2, 2'-difenyl-4-methyl-1,3-dioxolanu. Po-
lymery vykazují lepší biologickou degradovatelnost než
akrylové a akrylovo-melainové polymery, běžně užívané v
pracích prostředcích, zatímco detergenční builderová
schopnost (navázání vápníku) je srovnatelná nebo lepší.



Polymery pro použití v mycích a pracích prostředcích, způsob jejich přípravy a prací prostředky s jejich obsahem.

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká nových polykarboxylátových polymerů a jejich použití jako builderů v pracích prostředcích.

Dosavadní stav techniky

Polykarboxylátové polymery, zvláště akrylové a maleinové, jsou známými složkami pracích prostředků a poskytují různý užitek. Používají se například jako látky, zabraňující zpětnému usazování a inkrustaci; jako detergentní buildery (tj. látky, zmírňující negativní vliv tvrdosti vody), zejména ve spojení s vodou nerozpustnými hlinitokřemičitými buildery. Používají se také ke strukturování pracích prášků.

K publikovaným dokumentům, popisujícím použití akrylových a maleinových polymerů v pracích prostředcích, patří patenty GB 1 460 893 (Unilever), zabývající se polyakryláty, EP 25 551B (BASF), zabývající se akrylovými a maleinovými kopolymery a EP 124 913B (Procter & Gamble), zabývající se pracími prostředky, obsahujícími kombinace polyakrylátových a akrylových a maleinových kopolymerů.

I když v literatuře byly jako detergentní příměsi popsány různé polykarboxylátové polymery, v komerčních pracích prostředcích našly široké využití jen polyakryláty a akrylátové a maleinové kopolymery. Tyto polymery ovšem nejsou biologicky degradovatelné.

Předkládaný vynález se zakládá na zjištění, že

začlenění (inkorporace) ketonových jednotek do hlavního řetězce takových karboxylových polymerů vyvolá zlepšení možnosti biologické degradace bez úbytku detergentní schopnosti (vazby vápníku). Tyto jednotky mohou být do polymeru zavedeny pomocí sloučeniny 2,2'-difenyl-4-methylen-1,3-dioxolanu nebo příbuzných sloučenin. Polymerační reakce je kontrolovatelná, snadno může být prováděna za atmosférického tlaku s nezředitými látkami nebo ve vodném či nevodném roztoku a poskytuje vysoké výtěžky biologicky degradovatelných polymerů s dobrou kapacitou pro vazbu vápníku.

US patenty 3 761 412 a 3 764 586 (Lancelot se spolupracovníky/FMC Corporation) předkládají poly- β -ketokyseliny, sloužící jako detergentní buildery, tvořené kopolymery plynného oxidu uhelnatého a anhydridu kyseliny maleinové. Polymerační reakce vyžaduje zvýšený tlak a přítomnost organického rozpouštědla, výtěžky pak jsou slabé (obvykle 12-24%).

Patent EP 281 139A (Mitsubishi) předkládá trojné polymery (terpolymery) ethylenu (nebo jiného nižšího olefinu), anhydridu kyseliny maleinové a oxidu uhelnatého, které jsou využitelné jako detergentní buildery. Přítomnost olefinu usnadňuje polymerační proces a zvyšuje výtěžek, ovšem polymerace stále vyžaduje použití vysokého tlaku při vysoké teplotě a není důsledně reprodukovatelná.

Jiný přístup je popsán v patentu JP 02 073 811A (Hitachi), který předkládá kopolymer kyseliny akrylové a 2-cyklohexen-1-onu, využitelný jako detergentní builder.

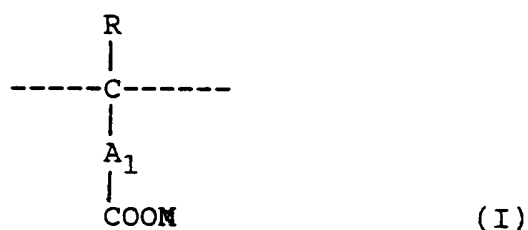
2-2'-difenyl-4-methylen-1,3-dioxolan a jeho homopolymery poprvé popsali Y. Hiraguri a T. Endo v J. Am. Chem. Soc. 109, 3779-3780, 1987. Další studie, týkající se těchto sloučenin a kopolymerů s nekarboxylovými vinylovými

monomery, jsou popsány ve třech pracích stejných autorů v J. Polymer Science: Část A, Polymer. Chem. 27, 2135-3138 a 4403-4411, 1989 a Část C, Polymer Lett. 27, 1-4, 1989. Ovšem není v nich žádný objev kopolymerace tohoto materiálu s karboxylovými monomery.

Podstata vynálezu

Tento vynález proto předkládá polymer, složený z alespoň dvou odlišných strukturních jednotek, který obsahuje

(i) strukturní jednotky, obsahující skupinu obecného vzorce I

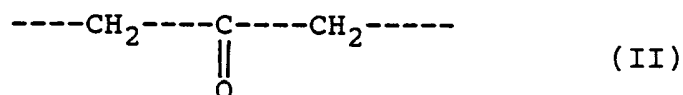


kde R představuje vodíkový atom, C₁-C₃ alkyl nebo hydroxyalkylovou skupinu, anebo skupinu o vzorci A₂-COOM,

každý zbytek A₁ a A₂, které mohou být stejné nebo rozdílné, představuje přímou vazbu nebo volitelnou skupinu ramínka, složenou z 1 až 4 uhlíkových atomů,

M představuje vodíkový atom nebo solubilizační kation; a

(ii) strukturní jednotky obecného vzorce II



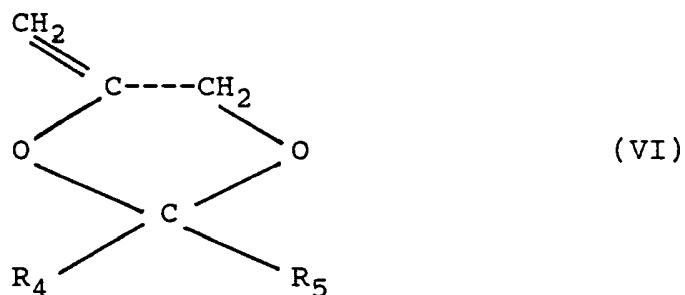
Vynález dále předkládá využití polymeru, definovaného v předchozím odstavci, jako činidla, vázajícího dvojmocné a vícemocné kovy, a zejména jako detergentního builderu v pracích prostředcích.

Vynález tedy dále předkládá prací prostředek, obsahující alespoň jednu detergentně aktivní sloučeninu, a dále obsahující systém detergentního builderu, vytvářený zcela nebo částečně polymerem, nárokovaným výše.

Vynález také předkládá způsob přípravy polymeru, definovaného v minulém odstavci, zahrnující kopolymeraci

(i) nenasycené karboxylové kyseliny nebo její sole či anhydridu, a

(ii) sloučeniny obecného vzorce VI



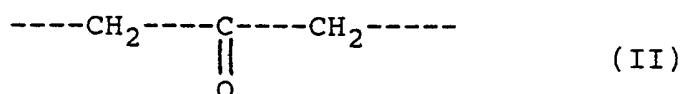
kde R_4 a R_5 , stejné nebo rozdílné, představují skupinu, schopnou stabilisovat volný radikál,

v přítomnosti iniciátoru volných radikálů.

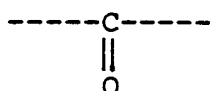
POLYMER

Prvním subjektem tohoto vynálezu je nový polymer. Polymer obsahuje nejméně dva různé typy strukturních

jednotek a je charakterizován přítomností strukturních (monomerních) jednotek (i), obsahujících karboxylovou kyselinu nebo karboxylátové skupiny, vázané k uhlíkovému hlavnímu řetězci buď přímo, nebo prostřednictvím krátkého ramínka, a strukturní jednotky (ii), obsahující ketoskupiny vzorce



Tyto jednotky (ii) lze rozlišit od ketoskupin, obsažených v polymerech, popsaných ve výše uvedených US patentech 3 761 412 a 3 764 586 (Lancelot a spolupracovníci/FMC Corporation) a v patentu EP 281 139A (Mitsubishi), majících vzorec



Polymer s výhodou obsahuje od 70 do 99 molárních procent jednotek (i) a od 1 do 30 molárních procent jednotek (ii). Je-li to žádoucí, mohou být přítomny dvě odlišné jednotky nebo i více a není vyloučena ani přítomnost menších množství jiných neinterferujících monomerních jednotek.

Polymer ještě výhodněji obsahuje od 80 do 95 molárních procent jednotek (i) a od 5 do 20 molárních procent jednotek (ii).

Číselná střední molekulární hmotnost členů se s výhodou pohybuje mezi 1 000 a 200 000, lépe mezi 2 000 a 50 000 a nejlépe mezi 3 000 a 30 000.

Střední molekulová hmotnost se s výhodou pohybuje mezi 2 000 a 2 000 000, lépe mezi 3 000 a 1 000 000 a nejlépe

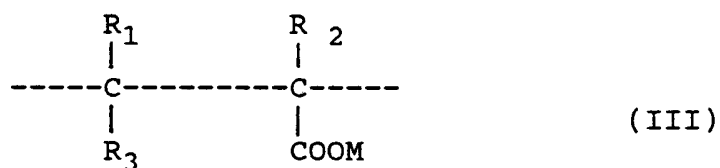
mezi 4 000 a 900 000.

JEDNOTKY (i)

Jednotky (i) jsou odvozeny od nenasyceného karboxylového monomeru ve formě volné kyseliny, soli, esteru nebo anhydridu. S výhodou je alespoň jedna karboxylová skupina přímo vázána na hlavní řetězec polymeru (hlavní uhlíkový řetězec), to znamená, že skupina A₁ ramínka v dříve uvedeném vzorci I jednoduše představuje přímou vazbu. Takové uspořádání však není hlavním rysem vynálezu a veškeré přítomné karboxylové skupiny mohou být od hlavního řetězce polymeru odděleny skupinou ramínka, obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a volitelně obsahující také jeden či více atomů kyslíku.

V karboxylové skupině -COOM je M s výhodou vodíkovým atomem nebo sodným, draselným či amonným iontem, anebo amonným iontem, substituovaným nižším alkylem. Nejvýhodněji se jedná o sodný iont.

Přednost se dává jednotkám (i) o vzorci III:

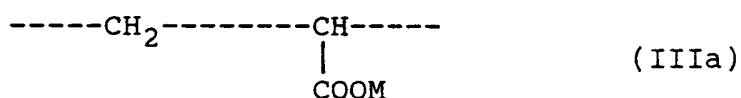


kde R₁ a R₂, stejné nebo rozdílné, představují vodíkový atom nebo methylovou či ethylovou skupinu; R₃ představuje vodíkový atom nebo skupinu -COOM.

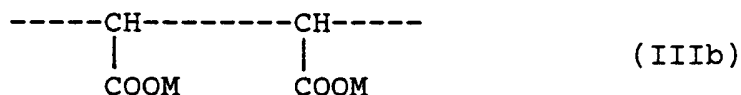
Jednotky, jejichž R₃ je vodíkovým atomem, jsou odvozeny od kyseliny akrylové (nebo jejích solí) a jejích produktů, vzniklých substitucí alkyly. Jednotky, jejichž R₃ je skupinou -COOM, jsou odvozeny od kyseliny maleinové (či

jejích solí) nebo anhydridu kyseliny maleinové a jejích alkylových substitučních produktů.

Zvláštní přednost se dává jednotkám (i) podle vzorce IIIa, odvozeným od samotné kyseliny akrylové (nebo jejích solí):

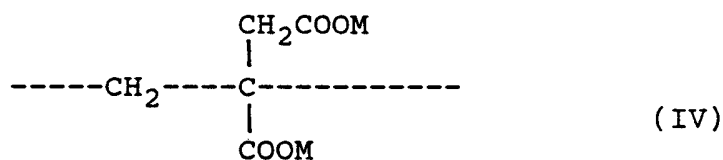


a jednotkám podle vzorce IIIb, odvozeným od kyseliny maleinové (nebo jejích solí) či od jejího anhydridu:



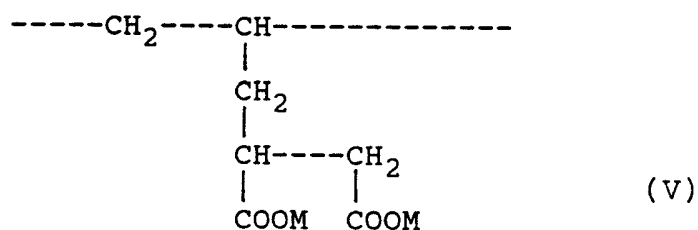
S výhodou mohou být přítomny jak akrylové jednotky podle vzorce IIIa, tak i maleinové jednotky podle vzorce IIIb.

Jiným používaným karboxylovým monomerem je kyselina itakonová (a její sole), poskytující jednotky o vzorci IV:



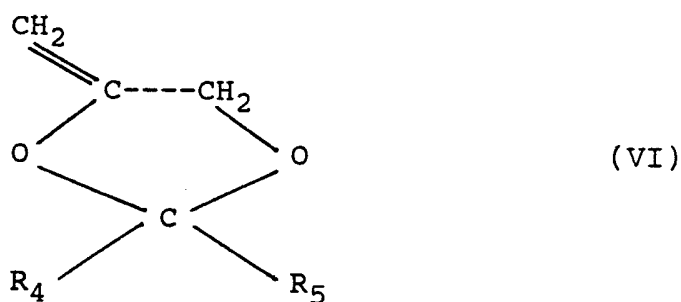
Tento monomer poskytuje jednotky, obsahující jak karboxylové slupiny vázané na hlavní řetězec, tak i karboxylové skupiny postranního řetězce.

Příkladem karboxylového monomeru, v němž jsou všechny karboxylové skupiny odděleny od polymeru skupinou ramínka, je allyl kyseliny jantarové, poskytující jednotky o vzorci V:



JEDNOTKY (ii)

Jednotky (ii) mohou být odvozeny od sloučeniny obecného vzorce VI:



kde R_4 a R_5 , stejné nebo rozdílné, představují skupinu, schopnou stabilisovat volný radikál.

Přednost se dává tomu, aby jeden ze substituentů R_4 a R_5 představoval arylovou skupinu nebo kyanoskupinu a druhý arylovou skupinu, alkylovou skupinu nebo kyanoskupinu.

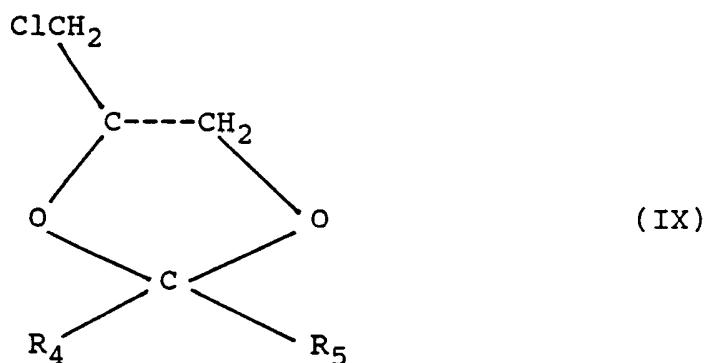
Výhodně je alespoň jeden ze substituentů R_4 a R_5 fenylovou skupinou a zvláště výhodná je taková sloučenina, v níž oba substituenty R_4 a R_5 představují fenylové skupiny. Takovou sloučeninou je 2,2'-difenyl-4-methylen-1,3-dioxolan.

V literatuře byly popsány také sloučeniny, v nichž je jeden ze substituentů R_4 a R_5 fenylovou skupinou, zatímco druhý je alkylovou skupinou s rovným nebo větveným řetězcem, například methylovou, ethylovou, n-propylovou, isopropylovou,

t-butylovou, nebo n-heptylovou skupinou. Popsána byla také sloučenina, u níž je jeden ze substituentů R_4 a R_5 2-naftylovou skupinou a druhý je methylovou skupinou.

U ještě další skupiny, které se dává přednost, je jeden ze substituentů R_4 a R_5 methylovou skupinou a druhý kyanoskupinou.

Sloučeniny obecného vzorce VI mohou být syntetisovány z 3-chlor-1,2-propandiolu (vzorec VII) a vhodného ketonu R_4COR_5 (vzorec VIII) dvojstupňovým postupem, zahrnujícím vznik chlorem substituovaného meziprojektu (IX):



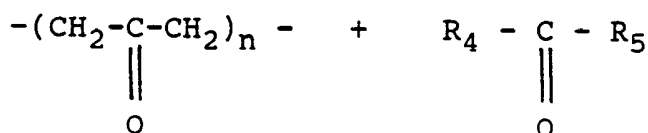
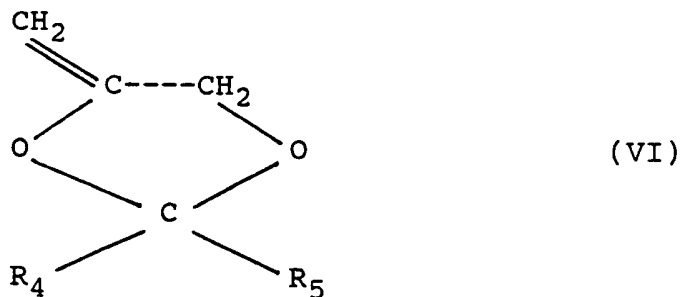
Tento první krok může být prováděn v přítomnosti kyselého katalysátoru, například kyseliny toluensulfonové, v organickém rozpouštědle. V literatuře popsána metoda (Hiraguri a Endo, viz výše) využívá benzenu, ovšem autoři tohoto vynálezu zjistili, že je výhodnější ho nahradit toluenem: meziprojekt se získává v takovém stupni čistoty,

že ho není nutné před druhým krokem postupu dále čistit.

Ve druhém kroku může být meziproduct (IX) přeměněn na sloučeninu methylenů (VI) pomocí silné base, například methoxidu sodného, v rozpouštědle jako je například dimethylformamid. Pokud je jako rozpouštědlo v prvním kroku použit toluen, získává se výsledný product v dostatečně čistém stavu, takže jediným dalším nutným čištěním je odstranění zbytkového rozpouštědla (z druhého kroku) za sníženého tlaku. Celkový výtěžek je obvykle vyšší než 80%, v zásadě větší než výtěžky, získatelné způsoby, popsány v literatuře.

Zahříváním a v přítomnosti zdroje volných radikálů může být methylenová sloučenina VI polymerována v reakci, při níž se kruhová struktura otvírá za vzniku polyketonu a regeneruje se keton R_4COR_5 , jak je znázorněno v reakčním schématu uvedeném dále.

V přítomnosti komonomeru proto lze reakce využít k zavedení ketonové funkční skupiny do polymeru. Keton R_4COR_5 může být recyklován k dalšímu použití při synthese sloučeniny VI.



To poskytuje vhodnou cestu k zavedení ketonové funkční skupiny do uhlíkového základního řetězce polymeru řízeným způsobem. Reakce probíhá snadno a kontrolovatelně ve hmotě i ve vodném nebo nevodném roztoku. Polymerace se může provádět v otevřené nádobě pod dusíkovou atmosférou, nebo v evakuované zaplombované trubici. Není k ní zapotřebí zvýšeného tlaku. Ketonový vedlejší produkt může být recyklován.

Polymerační teplota se s výhodou pohybuje v rozmezí od 60 do 130°C.

Kopolymerační reakce vyžaduje přítomnost iniciátoru volných radikálů. K příkladům vhodných iniciátorů patří peroxodvojsíran sodný a draselný, 2,2-azobis(amidinopropan)-hydrochlorid, dibenzoylperoxid (Lucidol), peroxid cyklohexanonu, di-terciární butylperoxid, 2,2-azobis-isobutyronitril (AIBN), terciární butylhydroperoxid, cyklohexylsulfonylperoxid (Percadox ACS), diisopropylperdvojuhličitan (Percadox JPP) a hydroperoxid kumenu (tj. isopropylbenzenu). Pro polymerisaci ve vodném roztoku se dává přednost sodnému nebo draselnému peroxodvojsíranu.

Rychlost a rozsah otevření dioxolanového kruhu závisí na volbě substituentů R_4 a R_5 a na reakční teplotě. Zdá se, že jeden z nich by měl být pro stabilisování radikálových meziproduktů aromatický (nejlépe fenyl), kyanoskupina nebo t-butyl. Pokud je jeden ze substituentů R_4 a R_5 fenyl, pořadí výhodnosti druhého substituentu je následovné: fenyl > isopropyl > n-heptyl > n-propyl > ethyl > methyl. Pokud je jedním ze substituentů R_4 a R_5 methyl, sloučenině, jejíž druhým substituentem je 2-naftylová skupina, se dává přednost před sloučeninou, jejíž druhým substituentem je fenylová skupina.

Nejvýhodnější sloučenina je taková, jejíž oba substituenty jsou fenylové skupiny a jako sloučenině VI se

tedy dává přednost 2,2'-difenyl-4-methylen-1,3-dioxalanu (DMD). Použití této sloučeniny má tu další výhodu, že ketonovým vedlejším produktem kopolymerizační reakce je v takovém případě benzofenon, stabilní pevná látka, tající při vysoké teplotě, která v podstatě není nebezpečná a hodí se k ulehčení manipulace jak v laboratoři, tak při výrobě většího množství.

MYCÍ A PRACÍ PROSTŘEDKY

Nové detergentní buildery podle předkládaného vynálezu mohou být zavedeny do mycích a pracích prostředků všech fyzikálních typů, například do prášků, tekutin, gelů a pevných tyčinek. Je-li to žádoucí, mohou být používány ve spojení s dalšími detergentními buildery. Zvláště se předpokládá, že jimi budou nahrazeny funkčně podobné polymery, které jsou široce používány v mycích a pracích prostředcích, avšak nejsou biologicky degradovatelné.

Celkové množství detergentního builderu v prostředku se bude s výhodou pohybovat v rozmezí od 15 do 80 hmotnostních procent a může být zcela nebo částečně tvořeno polymerním materiálem podle předkládaného vynálezu. Množství polymeru v mycím a pracím prostředku se může pohybovat například od 1 do 80 hmotnostních procent.

Polymerní builder podle vynálezu může být s výhodou použit ve spojení s anorganickým builderem. Vhodné anorganické buildery zahrnují uhličitany sodný, pokud je to žádoucí, v kombinaci s krystalovými zárodky uhličitany vápenatého, jak popisuje patent GB 1 437 950 (Unilever); krystalické a amorfni hlinitokřemičitany, například zeolity, popsané v patentu GB 1 473 201 (Henkel), amorfni hlinitokřemičitany, popsané v patentu GB 1 473 202 (Henkel) a směsné krystalické a amorfni hlinitokřemičitany, popsané v

patentu GB 1 470 250 (Henkel); maximálně hlinitý zoelit P popsaný a nárokováný v patentu EP 384 070A (Unilever) ; a vrstvené křemičitany, popsané v patentu EP 164 514B (Hoechst).

Anorganické fosforečnanové buildery, například ortho-fosforečnan sodný, pyrofosforečnan (dvojfosforečnan) a tripolyfosforečnan, mohou být rovněž přítomny, avšak vynález je zvláště využitelný v prostředcích, obsahujících snížené nebo nulové množství anorganického fosforečnanu.

Mezi organické buildery, které mohou být dále přítomny, patří polymerní polykarboxyláty jako jsou ty, popsané a nárokované patenty EP 435 505A a EP 433 010A (Unilever), stejně jako nemodifikované polyakryláty a kopolymery akrylové a maleinové; monomerní polykarboxyláty jako jsou citráty, glukonáty, oxydisukcináty, vinan-monosukcináty a -disukcináty, glycerol mono-, di- a trisukcináty, karboxymethyloxysukcináty, karboxymethyloxymalonáty, dipikolináty, hydroxyethyliminodiacetáty, nitrilotriacetáty, ethylendiamintetraacetáty, alkyl- a alkenylmalonáty a -sukcináty, a sole sulfonovaných mastných kyselin. Tento výčet není zamýšlen jako vyčerpávající. Přednost se však dává tomu, aby jakékoli jiné přítomné buildery byly rovněž biologicky degradovatelné.

Mycí a prací prostředky podle vynálezu budou také obsahovat, jako hlavní složky, jednu nebo více detergentně aktivních sloučenin, které mohou být zvoleny z mýdel a nemýdelných aniontových, kationtových, neiontových, amfoterních a obojetných detergentně aktivních sloučenin a jejich směsí. Množství přítomné detergentně aktivní sloučeniny je s výhodou v rozmezí od 0,5 do 60 hmotnostních procent.

Mnoho vhodných detergentně aktivních sloučenin je

dostupných a popsanych v literatuře, například v knize: "Surface-Active Agents and Detergents", díl I a II, vyd. Schwartz, Perry a Berch.

Z detergentně aktivních látek, které mohou být použity, se dává přednost mýdlům a synthetickým nemýdelným aniontovým a neiontovým sloučeninám.

Aniontové povrchově aktivní látky jsou dobře známé osobám, zorientovaným v oboru. K příkladům patří alkylbenzenové sulfonáty, jejichž alkylový řetězec tvoří 8 až 15 uhlíkových atomů; primární a sekundární alkylsířany, zejména sodné C_{12} - C_{15} sířany primárního alkoholu; alkylethersířany; olefinsulfonáty; alkansulfonáty; alkylxylensulfonáty; dialkylsulfosukcináty a sulfonáty esterů mastných kyselin.

Mezi neiontové povrchově aktivní látky, které mohou být použity, patří ethoxyláty primárních a sekundárních alkoholů, zvláště C_{12} - C_{15} primární a sekundární alkoholy, ethoxylované v průměru 3 až 20 moly oxidu ethylnatého na mol alkoholu; alkylpolyglykosidy a polyhydroxyamidy (glukamidy).

Výběr povrchově aktivní látky a její množství bude záviset na předpokládaném použití mycího a pracího prostředku. Pro mytí nádobí v myčce se například obecně dává přednost relativně nízkému množství málo pěnivé, neiontové povrchově aktivní látky. V prostředcích pro praní tkanin mohou být, jak je známo zkušeným tvůrcům pracích prostředků, zvoleny odlišné systémy povrchově aktivních látek, a to pro výrobky určené k ručnímu praní a pro výrobky, určené k praní v pračkách.

Celkové množství použité povrchově aktivní látky bude samozřejmě záviset na předpokládaném konečném využití a může být sníženo až na 0,5 procent hmotnosti, například v

přípravcích pro mytí nádobí v myčkách, anebo může dosahovat až 60 procent hmotnosti, například v přípravcích pro ruční praní tkanin. Obecně je u pracích prostředků pro praní tkanin přiměřeným množstvím povrchově aktivní látky 5 až 40 procent hmotnosti prostředku.

Prací prostředky, vhodné pro použití ve většině automatických praček, obecně obsahují aniontovou nemýdelnou povrchově aktivní látku, nebo neiontovou povrchově aktivní látku, nebo kombinaci obou v jakémkoli poměru, volitelně spolu s mýdlem.

Prací a mycí prostředky podle tohoto vynálezu mohou také vhodně obsahovat bělicí systém. Prostředky pro mytí nádobí v myčkách mohou vhodně obsahovat chlorové bělicí činidlo, zatímco prostředky pro praní tkanin mohou obsahovat bělicí peroxysloučeniny, například anorganické persoli nebo organické peroxokyseliny, kterých může být použito ve spojení s aktivátory, zlepšujícími bělení při nízkých teplotách praní.

Anorganickými persolemi, jimž se dává přednost v prostředcích pro praní tkanin, jsou monohydrát a tetrahydrát perborátu sodného a peruhličitan sodný, výhodně zpracovávané spolu s aktivátorem. Aktivátory bělení, označované rovněž jako prekursory bělicích činidel, byly v oboru široce studovány. K příkladům, jimž se dává přednost, patří prekursory peroctové kyseliny, například tetraacetylethylen-diamin, nyní široce komerčně využívaný ve spojení s perborátem sodným; a dále prekursory kyseliny perbenzoové. Velký zájem je věnován také novým kvarterním amonným a fosfoniovým bělicím aktivátorům, popsáním v US patentech 4 751 015 a 4 818 426 (Lever Brothers Company).

K dalším látkám, které mohou být obsaženy v pracích a mycích prostředcích podle vynálezu, patří křemičitan sodný,

fluorescenční přísady, činidla, zabraňující zpětnému usazování, anorganické sole jako síran sodný, enzymy, činidla, kontrolující pěnovost, nebo, pokud je to vhodné, zvyšující pěnovost, barviva a parfémy. Tento výčet však není míněn jako vyčerpávající.

Prací a mycí prostředky podle vynálezu mohou být připraveny jakoukoli vhodnou metodou. Prací prášky jsou vhodně připravovány sušením rozprašováním kašovitě směsi slučitelných, tepelně odolných složek a dále rozprašovacím nástřikem složek, nehodící se ke zpracování cestou kašovitě směsi anebo jejich dodatečným dávkováním. Pro zkušeného tvůrce pracích prostředků nebude obtížné rozhodnout, které složky mohou být obsaženy v kašovitě směsi a které budou muset být dodatečně dávkovány nebo rozprášeny. Polymerní builderová složka podle vynálezu může být obecně obsažena, pokud je to žádoucí, v kašovitě formě, i když je samozřejmě možné, pokud je to vyžadováno, použít i jiných způsobů jejího začlenění.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude nyní dále dokreslen následujícími Příklady, na které se však neomezuje.

Polymery byly charakterizovány spektrometrií v infračerveném světle a v některých případech i spektroskopii za použití nukleární magnetické resonance (NMR).

Použité přístrojové vybavení pro infračervené světlo zahrnovalo infračervený spektrometr Nicolet (zapsaná značka) 1705X s Fourierovou transformací a s detektorem MCT, využívajícím procesor Nicolet 1280 a infračervený spektrometr Nicolet SDXC s Fourierovou transformací s detektorem DGS, využívajícím procesor Nicolet 62.

testovanému polymeru ve studii obohacení odpadních vod.

Hodnoty 25-35% konverze na CO_2 , dosažené v modifikovaném Sturmově testu a v obdobných testech, byly často popsány u polymerů, ale to může být přičteno přítomnosti monomerů a nízkomolekulárních oligomerů. Hodnoty rovné 50% a vyšší, získané v tomto testu, jsou znakem nadprůměrné bioegradability.

Příklad 1

Příprava 2,2'-difenyl-4-methylen-1,3-dioxolanu

Monomer byl připraven zdokonalenou metodou, založenou na postupu, popsaném Y. Hiragurim a T. Endem v J. Am. Chem. Soc. 109, 3779-3780, 1987, v níž však byl jako rozpouštědlo použit toluen místo benzenu. V první etapě reagoval 3-chlor-1,2-propandiol (vzorec VII byl uveden dříve) s benzofenonem za vzniku chlorem substituovaného meziprojektu dříve uvedeného vzorce IX, kde R_4 a R_5 jsou fenylové skupiny. Ve druhé etapě byla z chlorem substituovaného meziprojektu vzorce IX odštěpena HCl.

Roztok 3-chlor-1,2-propandiolu (22,1 g, 0,2 molu) a benzofenonu (36,4 g, 0,2 molu) v toluenu (150 ml) byl refluxován v přítomnosti p-toluensulfonové kyseliny (0,5 g), až do završení azeotropního odstraňování vody. Toluén byl odstraněn za sníženého tlaku a v tomto stadiu ^1H NMR analýsa prokázala, že produkt (chlorovaný meziprojekt) je v zásadě čistý (100%). Proto byl do druhé etapy předveden bez dalšího čištění.

Roztok chlorovaného meziprojektu (30,0 g, 0,11 molu) a methoxidu sodného (12,0 g, 0,22 molu) v N,N'-dimethylformamidu (150 ml) byl po 3 hodiny míchán při 50°C. Výsledná

^1H a ^{13}C NMR spektra byla měřena na spektrometru Brucker (zapsaná značka) WM 360 MHz s Fourierovou transformací.

Číselná střední molekulová hmotnost a střední molekulová hmotnost polymerních látek byly stanoveny pomocí gelové chromatografie. Ta byla prováděna za použití kapalninového chromatografu Hewlett Packard (zapsaná značka) HP 1090, vybaveného 30 cm x 7,5 cm lineární TSK gelovou GMPW kolonou (sloupcem). Polymery rozpustné v organickém rozpouštědle byly měřeny proti polystyrenovým standardům a polymery, rozpustné ve vodě, proti polyethylenglykolu.

Vazba vápníku

Schopnosti polymerů vázat vápník byly měřeny titrací vzorků roztokem chloridu vápenatého za použití elektrody, selektivně citlivé vůči iontům vápníku, typu Radiometer (zapsaná značka) F2112Ca. Vazná konstanta vápníku $\text{pK}_{\text{Ca}^{2+}}$ byla počítána metodou C. Tanforda, popsanou v kapitole 8 publikace Multiple Equilibria, Physical Chemistry of Macromolecules, vyd. John Wiley, New York, 1961.

Hodnoty $\text{pK}_{\text{Ca}^{2+}}$ rovné 4,0 nebo vyšší charakterisují látky, pravděpodobně využitelné jako detergentní buildery, a to buď samotné nebo ve spojení s jinými builderovými látkami. Hodnota, naměřená pro tripolyfosforečnan sodný je 6,0 a jakákoli vyšší hodnota představuje vynikající builderovou schopnost.

Biologická degradovatelnost

Biodegradabilita byla zjišťována pomocí testu, podobného modifikovanému Sturmovu testu, popsanému v OECD Guideline 302b. Tento test měří produkci CO_2 testovanou látkou za standardních podmínek, kdy je polymer uzavřen v zapečetěné nádobě, naočkované bakteriemi, přivyklými

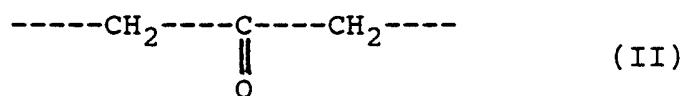
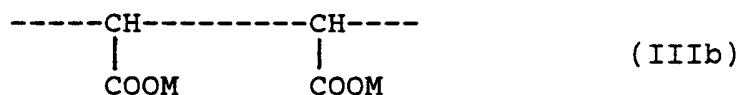
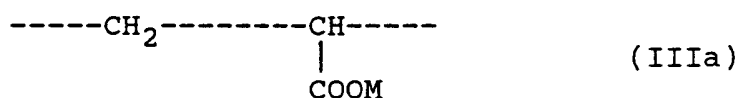
směs byla vlita do vody a extrahována 3 dávkami diethyletheru. Organická vrstva byla oddělena a rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku za vzniku konečného produktu (71%), čistého podle ^1H NMR.

Příklad 2

Příprava keto-modifikovaného akryláto-maleátového polymeru metodou polymerace ve hmotě.

Tento příklad popisuje přípravu a charakterisaci terpolymeru, obsahujícího akrylátové a maleátové jednotky (celkem 95 molárních %) a ketonové jednotky, odvozené od 2,2'-difenyl-4-methylen-1,3-dioxolanu (5 molárních %), metodou polymerace ve hmotě.

Polymer obsahoval následující jednotky:



Kyselina akrylová (6,5 g, 0,09 molu), anhydrid kyseliny maleinové (9,8 g, 0,1 molu) a 2,2'-difenyl-4-methy-

len-1,3-dioxolan (2,38 g, 0,01 molu) byly vloženy do zapečetěné trubice společně s 2,2'-azo-bis-isobutyronitrilem (200 mg, $7,5 \times 10^{-4}$ mmolu).

Poté byla trubice trojnásobně zbavena vzduchu metodou zmrazování a rozmrazování, zapečetěna a vložena na 2 dny do olejové lázně, předem vyhřáté na 120°C.

Vzniklá pevná látka byla neutralisována *in situ* vodným roztokem hydroxidu sodného při asi 50°C.

Benzofenon byl odfiltrován a roztok byl vysrážen ve velkém přebytku methanolu. Polymer byl izolován filtrací a nakonec rozpuštěn ve vodě a lyofilisován za vzniku látky o lepší kvalitě. Výtěžek činil 24,14 g (104% : pravděpodobně s obsahem hydratační vody).

Charakterisace

- (i) Infračervená data s Fourierovou transformací
(v tabletě KBr)

karboxylát o krátkém řetězci (vzdálenost C=O)	1580 cm ⁻¹
keton (ramínko) (vzdálenost C=O)	1700 cm ⁻¹

- (ii) ¹H NMR (oxid deuteria)

Chemický posun (ppm):

0,8-3,5 protony základního řetězce (CH₂ a CH)

- (iii) ¹³C NMR (oxid deuteria)

Chemický posun (ppm):

30-62 protony základního řetězce (CH₂ a CH)

180-200 karboxylátové a ketonové skupiny

- (iv) Molekulové hmotnosti, určené gelovou chromatografií (GPC)

Číselná střední molekulová hmotnost (M_n) 23 850

Střední molekulová hmotnost (M_w) 1 721 000

$$D = 72,2$$

- (v) Chemická charakterisace

K dalšímu potvrzení ketonové funkční skupiny bylo použito chemické reakce terpolymeru se 4-nitrofenylhydrazinem.

- (vi) Vazba vápníku

$pK_{Ca^{2+}}$ byla 5,9.

- (vii) Biologická degradovatelnost

Ve dvou oddělených stanoveních byla nalezena konverse na CO_2 ve výši 64% a 49%.

Srovnávací Příklad A

Polymer obsahující 50 molárních procent jak akrylátových, tak maleátových jednotek byl připraven metodou polymerace ve hmotě podle Příkladu 2.

$pK_{Ca^{2+}}$ byla 5,8.

Molekulové hmotnosti (GPC):

Číselná střední molekulová hmotnost (M_n) 21 500

Střední molekulová hmotnost (M_w) 847 700

Biologická degradovatelnost:

Konverse CO_2 30%

Příklady 3 až 6

Následující terpolymery byly připraveny metodou polymerace ve hmotě podle Příkladu 2.

Příklad 3

Terpolymer obsahující

40 molárních % akrylátových jednotek

50 molárních % maleátových jednotek

10 molárních % ketonových jednotek

$\text{pK}_{\text{Ca}^{2+}}$ byla 6,17.

Molekulové hmotnosti (GPC):

Číselná střední molekulová hmotnost (M_n) 6 700

Střední molekulová hmotnost (M_w) 438 000

$D = 65,4$

Příklad 4

Terpolymer obsahující

40 molárních % akrylátových jednotek

50 molárních % maleátových jednotek

10 molárních % ketonových jednotek

$\text{pK}_{\text{Ca}^{2+}}$ byla 6,2.

Molekulové hmotnosti (GPC):

Číselná střední molekulová hmotnost (M_n)	12 100
Střední molekulová hmotnost (M_w)	34 000

Biologická degradovatelnost (dvě oddělená stanovení):

Konverse CO_2 (po dialyse) 93%, 88%

Příklad 5

Terpolymer obsahující

- 30 molárních % akrylátových jednotek
- 50 molárních % maleátových jednotek
- 20 molárních % ketonových jednotek

$\text{pK}_{\text{Ca}^{2+}}$ byla 5,73.

Molekulové hmotnosti (GPC):

Číselná střední molekulová hmotnost (M_n)	3 000
Střední molekulová hmotnost (M_w)	219 000

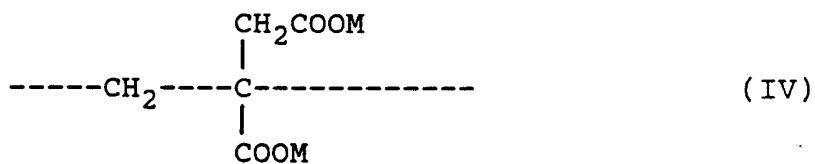
$D = 73,0$

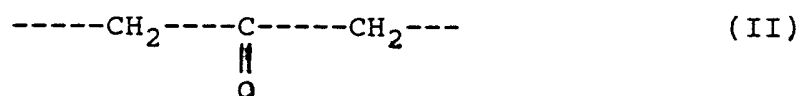
Příklad 6

Kopolymer obsahující

- 90 molárních % itaconátových jednotek
- 10 molárních % ketonových jednotek

Polymer obsahoval následující jednotky:





Vazba vápníku byla vynikající: $\text{pK}_{\text{CA}^{2+}} = 6,6$.

Molekulové hmotnosti (GPC):

Číselná střední molekulová hmotnost (M_n)	3 000
Střední molekulová hmotnost (M_w)	4 700

$D = 1,6$

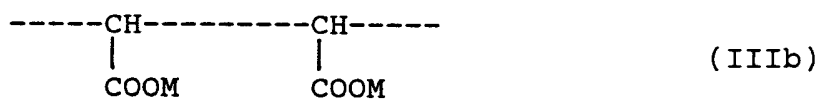
Biologická degradovatelnost (dvě oddělená stanovení):

Konverse CO_2 43%, 29%

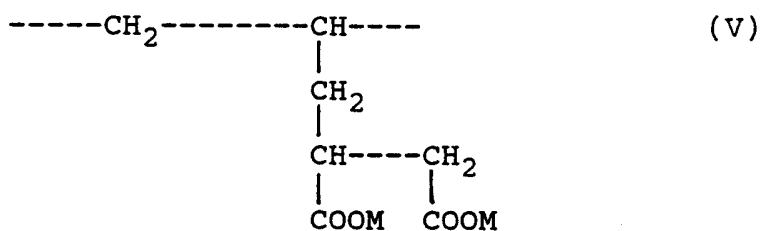
Příklad 7

Terpolymer obsahující následující jednotky:

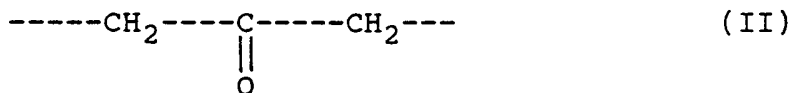
maleát (50 molárních %):



allylsukcinát (40 molárních %):



keton (10 molárních %):



Vazba vápníku byla vynikající: $\text{pK}_{\text{CA}^{2+}} = 6,57$.

Molekulové hmotnosti (GPC):

Číselná střední molekulová hmotnost (M_n) 3 550

Střední molekulová hmotnost (M_w) 6 300

$D = 1,8$

Příklad 8

Příprava keto-modifikovaného akryláto-maleátového polymeru metodou polymerace ve vodném roztoku

Příklad popisuje přípravu a charakterisaci terpolymeru, obsahujícího akrylátové jednotky (44,5 molárního %), maleátové jednotky (44,5 molárního %) a ketonové jednotky, odvozené od 2,2'-difenyl-4-methylen-1,3-dioxolanu (11 molárních %), metodou polymerace ve vodném roztoku.

Byla použita následující činidla:

kyselina akrylová (destilovaná)	7,2 g/0,1 molu
anhydrid kyseliny maleinové	9,8 g/0,1 molu
2,2'-difenyl-4-methylen-1,3-dioxolan	6,0 g/0,025 molu
hydroxid sodný	7,0 g/0,17 molu
persíran sodný	2 x 0,24 g
dodecylsíran sodný	1,0 g
voda	

Anhydrid kyseliny maleinové byl vložen do reaktorové baňky s tubusem a přírubou, doplněné mechanickým míchadlem, přívodem dusíku, přikapávací nálevkou k vyrovnávání tlaku a zpětným chladičem. Poté byl připraven roztok hydroxidu sodného ve vodě (32 ml) a asi jedna třetina tohoto roztoku byla přidána do reaktoru. Reaktor byl zahříván na přibližně 95°C za míchání a pod dusíkovou atmosférou a poté byl v průběhu 20 minut přidán zbytek roztoku hydroxidu sodného.

Reakční směs byla udržována při refluxu po dalších 10 minut a poté byla do reaktoru přidána, spolu s 2,2'-difenyl-4-methylen-1,3-dioxolanem, přibližně jedna čtvrtina kyseliny akrylové, rozpuštěné 2,5 ml vody. Za rychlého míchání byl společně s polovinou persíranu sodného (0,24 g ve 2,5 ml vody), přidán během dvou hodin zbytek kyseliny akrylové. Nakonec byl během druhých dvou hodin postupně přidáván zbytek persíranu sodného. Po jeho přidání byl systém udržován po další 4 hodiny při refluxu a následně byl ochlazen na laboratorní teplotu.

Výsledný terpolymer byl převeden na svou sodnou sůl pomocí 25% vodného roztoku hydroxidu sodného v množství, postačujícím k dosažení hodnoty pH 7,6. Voda byla odstraněna tvorbou azeotropu s isopropanolem. Pevný terpolymer (sodná sůl) byl smísen s teplým acetonem k odstranění benzofenonu, vzniklého během polymeračního procesu. Další benzofenon byl odstraněn přidáním vody a filtrací. Lyofilisací filtrátu se získalo 26,5 g bílého prášku, což představuje 106% výtěžek (pravděpodobně zahrnující hydratační vodu).

Charakterisace

- (i) Molekulová hmotnost (GPC)

Po odstranění nízkomolekulárních látek ultrafiltrací za použití membrány, odstraňující látky do molekulové hmotnosti 5 000, byly molekulární hmotnosti (vodné) následující:

M_n 23 500

M_w 62 700

(ii) Semi - kvantitativní infračervená data s Fourierovou transformací (v tabletě KBr)

Absorbance při 1736 cm^{-1} (ketonová carbonylová vazba) a při 1580 cm^{-1} (karbonylová skupina karboxylátového aniontu) byly změřeny a standardizovány vůči absorbanci alkanu $-\text{CH}_2-$ při 2933 cm^{-1} . Tyto údaje naznačují, že do základního řetězce polymeru bylo zavedeno přibližně 10 molárních % ketonových skupin.

(iii) Vazba vápníku

Hodnota $\text{pK}_{\text{Ca}^{2+}}$ byla rovna 6,6.

(iv) Fotodegradace

K dalšímu ověření přítomnosti ketonových skupin v polymeru byl vzorek podroben světelné degradaci ve vodném médiu. Středně tlaková rtuťová výbojka byla použita k vytvoření ultrafialového záření především při 254, 256, 313 a 366 nm. Vzorky byly odebírány v intervalech během sedmi dní a byly analysovány FT-IR (Fourierovou transformací infračerveného světla), pomocí NMR a GPC (gelové chromatografie).

Gelová chromatografie prokázala, že molekulová hmotnost polymeru rychle klesá s rostoucím ozářením, zvláště během prvních 24 hodin. Snížení molekulové hmotnosti

polymeru mělo faktor deset; což odpovídá teoretickému obsahu a náhodnému rozmístění ketonových skupin v základním řetězci polymeru.

Doba degradace (dny)	molekulové hmotnosti (GPC)		
	M_n	M_w	D
0	23 500	62 700	2,7
1	4 800	8 400	1,75
4	3 180	6 150	1,9
7	1 850	3 150	1,7

Srovnání FT-IR spekter vzorků ukázalo rozvoj vazby raménka při asi $1\,700\text{ cm}^{-1}$, který se stává zřetelným po sedmi dnech ozařování. Tento děj lze přisuzovat tvorbě methylketonových koncových skupin.

Sledování ^1H NMR spekter prokázalo dva pozoruhodné rysy:

- ve vzorku protonů základního řetězce (0,8-3,0 ppm) došlo ke změně tří oddělených signálů na dva; a
- objevily se dva ostré vrcholy (píky) při 2,2 a 8,5 ppm, které mohou být připsány přítomnosti methylketonových, respektive formylových skupin.

^{13}C NMR spektra prokázala změnu v modelu resonancí karboxylátové skupiny a základního řetězce.

(v) Biologická degradovatelnost

(konverze CO_2): 39%, 56%

Příklad 9

Další polymer byl připraven ze stejných monomerů ve stejném poměru metodou polymerace ve vodném roztoku podle Příkladu 8.

Vazba vápníku: $pK_{Ca^{2+}} = 6,0$

Molekulové hmotnosti: M_n 16 900, M_w 38 800

Polymer vykázal všechny očekávané spektroskopické charakteristiky, včetně IR (tableta KBr) 1736 cm^{-1} , charakterizující ketoskupinu.

Srovnávací vzorek B

Metodou polymerace ve vodném roztoku podle Příkladu 8 byl připraven polymer, skládající se ze 78 molárních % akrylátových jednotek a 22 molárních % maleátových jednotek.

Vazba vápníku: $pK_{Ca^{2+}} = 5,4$

Molekulové hmotnosti: M_n 10 200, M_w 99 200

Biologická degradovatelnost

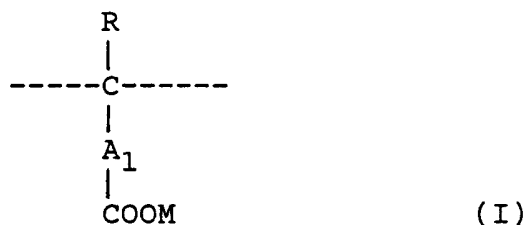
(konverse CO_2): 7%.

~~Zastupuje:~~

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Polymer, složený alespoň ze dvou rozdílných typů strukturních jednotek, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje

(i) strukturní jednotky, obsahující skupinu obecného vzorce I

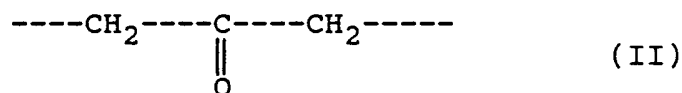


kde R představuje vodíkový atom, C₁-C₃ alkyl nebo hydroxyalkylovou skupinu, anebo skupinu o vzorci A₂-COOM,

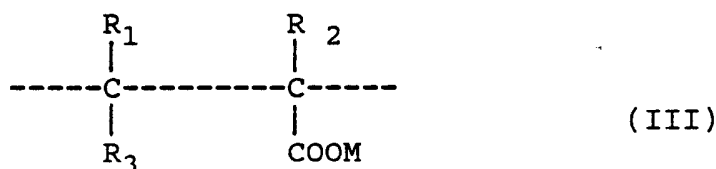
každý substituent A₁ a A₂, které mohou být stejné nebo rozdílné, představuje přímou vazbu nebo volitelnou skupinu ramínka, složenou z 1 až 4 uhlíkových atomů,

M představuje vodíkový atom nebo solubilizační kation; a

(ii) strukturní jednotky obecného vzorce II

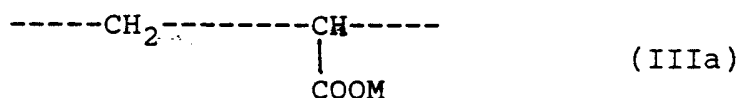


2. Polymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje jednotky (i) obecného vzorce III:

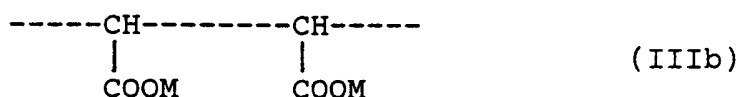


kde R_1 a R_2 , stejné nebo rozdílné, představují vodíkový atom nebo methylovou či ethylovou skupinu; R_3 představuje vodíkový atom nebo skupinu $-\text{COOM}$.

3. Polymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje jednotky (i) obecného vzorce IIIa:

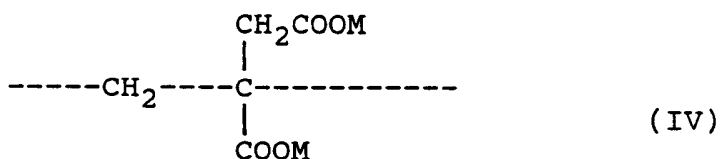


4. Polymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje jednotky (i) obecného vzorce IIIb:

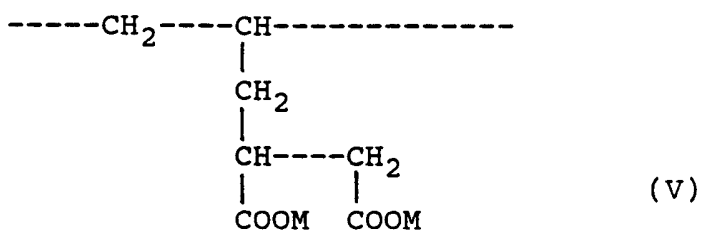


5. Polymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje jednotky (i) obecného vzorce IIIa a jednotky (i) obecného vzorce IIIb.

6. Polymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje jednotky (i) obecného vzorce IV:



7. Polymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje jednotky (i) obecného vzorce V:



8. Polymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje od 70 do 99 molárních % jednotek (i) a od 1 do 30 molárních % jednotek (ii).

9. Polymer podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje od 80 do 95 molárních % jednotek (i) a od 5 do 20 molárních % jednotek (ii).

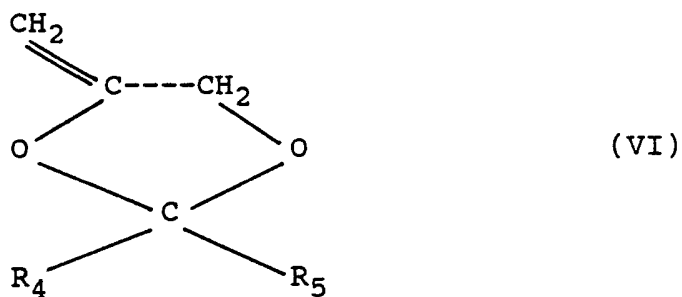
10. Polymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že je jeho číselná střední molekulová hmotnost v rozmezí od 1 000 do 200 000.

11. Polymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že je jeho střední molekulová hmotnost v rozmezí od 1 000 do 200 000.

12. Způsob přípravy polymeru podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje kopolymeraci

(i) nenasycené karboxylové kyseliny nebo její soli či hydrátu, a

(ii) sloučeniny obecného vzorce VI



kde R_4 a R_5 , stejné nebo rozdílné, představují substituent, schopný stabilisovat volné radikály, v přítomnosti iniciátoru volných radikálů.

13. Způsob přípravy polymeru podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ve sloučenině obecného vzorce VI jeden ze substituentů R_4 a R_5 představuje arylovou nebo kyanovou skupinu, a druhý představuje arylovou, alkylovou nebo kyanovou skupinu.

14. Způsob přípravy polymeru podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ve sloučenině obecného vzorce VI oba substituenty R_4 i R_5 představují fenylové skupiny.

15. Použití polymeru podle nároku 1 k vazbě dvojmocných a vícemocných kovů.

16. Prací prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje alespoň jednu detergentně aktivní sloučeninu a rovněž obsahuje systém detergentního builderu, skládající se plně nebo částečně z polymeru podle nároku 1.

17. Prací prostředek podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje od 0,5 do 60 hmotnostních procent detergentně aktivní sloučeniny a od 15 do 80 hmotnostních procent systému detergentního builderu, skládajícího se plně nebo částečně z polymeru podle nároku 1.

18. Prací prostředek podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje od 1 do 80 hmotnostních procent polymeru podle nároku 1.

~~Zastupuje:~~