SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 16.07.96

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 195 32 214.2,
196 20 093.8

(32) Dátum priority: 01.09.95, 18.05.96

(33) Krajina priority: DE, DE

(40) Dátum zverejnenia: 09.09.98

(86) Číslo PCT: PCT/EP96/03113, 16.07.96

(21) Číslo dokumentu:

241-98

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6] :

C 08G 63/64
C 11D 3/37

(71) Prihlasovateľ: Hüls Aktiengesellschaft, Marl, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Koch Herbert, Dorsten, DE;
Ruback Wulf, Dülmen, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Polyméry rozpúšťajúce nečistoty na báze polykarbonátov ako súčasť formulácií na odstraňovanie olejových a tukových nečistôt**

(57) Anotácia:
Polyméry rozpúšťajúce a uvoľňujúce nečistoty s molekulovými hmotnosťami 500 až 20 000 sú pri izbovej teplote schopné tiecť a sú zložené z monomérov dimetyltereftalátu, dialkylkarbonátu, dialkylénglykolu a polyalkylénglykolu, pričom môžu byť tieto polyméry uzavreté koncovými skupinami, najmä sulfobenzoylskupinami.

Polyméry rozpúšťajúce nečistoty na báze polykarbonátov ako súčasť formulácií na odstraňovanie olejových a tukových nečistôt

Oblasť techniky

Vynález sa týka takzvaných polymérov rozpúšťajúcich nečistoty na báze polykarbonátov, ktoré ako súčasť formulácií prispievajú k ľahšiemu uvoľňovaniu olejových a tukových nečistôt, najmä pri praní a pri zošľachťovaní textílií.

Doterajší stav techniky

Polyméry rozpúšťajúce nečistoty na báze hydrofilných polyesterov sa uvádzajú na trh už niekoľko rokov. K najdôležitejším predajným produktom patria ZELCON (Du Pont), MILEASE T (ICI), ALKARIL QCF/QCJ (Alkaril Inc.) a REPEL-O-TEX (Rhone-Poulenc).

Funkcia polymérov rozpúšťajúcich nečistoty je založená na modifikácii povrchu vláken polyesterových, prípadne zmesových textílií z bavlny a polyesteru pomocou hydrofilizačných polymérov.

Prenos vlhkosti (absorpcia vody a nasiakavosť) sa značne zlepšuje pri hydrofóbnych textíliách, ako sú polyesterové alebo zmesové textílie z bavlny a polyesteru, upravených polymérom rozpúšťajúcim nečistoty. Okrem toho dodávajú látkam antistatické a kĺzne vlastnosti, čím sa uľahčuje manipulovanie s týmito vláknami pri strihaní a šití (spracovanie textílií). Úpravu textílie polymérom rozpúšťajúcim nečistoty je možné chápať ako druh impregnácie, to znamená, že polymér

rozpúšťajúci nečistoty zostáva po niekoľkých cykloch prania na vlákne.

Pri prevažnej časti polymérov rozpúšťajúcich nečistoty sa jedná o polyestery na báze monomérnych glykolov, kyseliny tereftalovej a polyoxyalkylénglykolu.

DE 14 69 403 popisuje spôsob úpravy meniacej povrch výrobkov odvodených z polyesterov. Pritom sú vyrobené polyestery zložené z jednotiek ET a POET (ET = etyléntereftalát, POET = polyoxyetyléntereftalát) s pomerom ET : POET = 2 až 6 : 1, pričom sa používajú polyetylénglykoly s molekulovými hmotnotnosťami 1 000 až 4 000. Poťahovanie vlákna nastáva tepelnou úpravou polyesterom pri teplotách približne 90 °C, čím textília podlieha trvanlivej povrchovej úprave, ktorá okrem toho, že pôsobí ako ochranná vrstva, zabraňuje aj statickému nabíjaniu textílie.

V US 4 427 557 a v EP 0 066 944 sa popisujú aniónové modifikácie horeuvedených polyesterov, ktoré ako ďalšiu polymerizačnú zložku obsahujú sodnú soľ kyseliny sulfoizoftalovej. Polymerizované polyetylénglykoly (PEG) majú molekulovú hmotnosť 200 až 1 000 a po svojej polymerizácii s etylénglykolom a kyselinou tereftalovou poskytujú polyester s molekulovou hmotnosťou 2 000 až 10 000.

US 3 959 230 si nárokuje polyester ET/POET s pomerom ET : POET = 25 : 75 až 35 : 65, pričom sa používajú nízkomolekulové polyetylénglykoly s molekulovými hmotnosťami 300 až 700 a získané polyestery preukazujú molekulové hmotnosti 25 000 až 55 000.

Okrem pôsobenia ako polymérov rozpúšťajúcich nečistoty si EP 0 319 094 nárokuje i použitie kopolymérov ET/POET ako textilných pomocných prostriedkov na úpravu bielizne v automatickej sušičke bielizne. Zároveň sa zdôrazňujú najmä výhody antistatických vlastností bielizne upravenej polymérmi rozpúšťajúcimi nečistoty.

Ako cenove výhodná konečná úprava polymérov rozpúšťajúcich nečistoty, to znamená ako spôsob zavedenia polymérov rozpúšťajúcich nečistoty do vodnej formulácie, prípadne do pracieho roztoku, sa popisuje v US 4 740 326 "coating" na nosič nerozpustný vo vode. Ako očkovací základ slúžia rozličné vláknité systémy, ako napríklad nylon, prípadne takzvané Reemayho vlákno.

Ako ďalšia variácia horeuvedených polyesterov sa nárokuje zavedenie rozvetvených monomérnych glykolových stavebných jednotiek, ako napríklad 1,2-propylénglykolu, 1,2-butylénglykolu, 3-metoxy-1,2-propylénglykolu (EP 0 241 985).

Účinok použitých polymérov rozpúšťajúcich nečistoty (WO 92/06152) sa môže v aniónových alebo neiónových tenzidových formuláciách zvyšovať najmä pomocou prísady tenzidov na báze amidu polyhydroxymastných kyselín (glucamid).

Ďalšia modifikácia polyesterov obsahuje vloženie katiónových zložiek na báze kvartérnych dusíkatých zlúčenín, ktoré majú byť v porovnaní s neiónovými polyestermi ešte účinnejšie (US 4 956 447).

V EP 0 253 567 a EP 0 357 280 sa popisujú aj polyestery uzavreté koncovými skupinami (capped polyesters), ktoré sa

uzatvárajú jednak neiónovými skupinami, ako napríklad alkylmi s 1 až 4 atómami uhlíka, hydroxyalkylmi s 1 až 4 atómami uhlíka a acylmi s 1 až 4 atómami uhlíka, a jednak aj iónovými sukcinátovými skupinami.

Aktivita polyméru rozpúšťajúceho nečistoty vo formulácii kvapalného pracieho prostriedku, ako aj skladovacia stabilita formulácie sa dá podľa vyjadrenia DE 34 11 941 zlepšiť pomocou prísady malých množstiev solí.

Ako ďalšiu formu konečnej úpravy polymérov rozpúšťajúcich nečistoty popisuje DE 33 24 258 rozpúšťanie, prípadne dispergovanie polyesteru PET/POET s pomerom PET : POET = 2 až 6 : 1 v kvapalnom neiónovom tenzide a rozstrekovanie tejto zmesi na konfekčnom stroji (PET = polyetylénte͡reftalát, POET = polyoxyetyléntereftalát).

Skladovaním polymérov rozpúšťajúcich nečistoty spolu s alkalickými zložkami pracieho prostriedku podliehajú polyméry rozpúšťajúce nečistoty stratám aktivity, ktoré sa môžu vysvetľovať hydrolýzou polyesterových zlúčenín. Tomu sa môže zabraňovať stavením kopolymérov PET/POET dohromady s polyakrylátmi alkalických kovov pri 70 až 150 °C a následnou pulverizáciou (US 4 571 303, US 4 569 772).

Ako osobitná výhoda sa v DE 37 27 727 zdôrazňuje pri výrobe kopolymérov PET/POET použitie PET, ktorý sa získal z odpadových fliaš.

V EP 0 456 569 sa popisuje zvláštna zmäkčovacia formulácia, ktorá obsahuje polymér rozpúšťajúci nečistoty. Tradičné formulácie s polymérom PET/POET rozpúšťajúcim nečis-

toty, aniónovým, prípadne neiónovým tenzidom a katiónovým zmäkčovadlom sa stávajú časom nestabilné a náchylné ku koagulácii. Tomu sa môže zabrániť použitím vo vode rozpustnej frakcie kopolyméru PET/POET.

DE 40 01 415 si nárokuje vytvorenie a použitie polyesteru ako prísady, inhibujúcej zošedivenie a uvoľňujúcej nečistoty, do práškových a kvapalných pracích prostriedkov. Polyestery sa získavajú kondenzáciou karboxylových kyselín obsahujúcich aspoň 2 karboxylové skupiny s viacsýtnymi alkoholmi. Dodatočne sa môžu používať ešte alkoxylované viacsýtne alkoholy, ktoré sa získavajú adíciou 5 až 80 mol EO a/alebo PO (EO = etylénoxid, PO = propylénoxid). Produkty sa vyznačujú zlepšenou účinnosťou a lepšou zlúčiteľnosťou s kvapalnými a práškovými formuláciami pracích prostriedkov.

V EP 0 523 956 sa popisuje formulácia pracieho prostriedku, ktoré obsahuje vo vode rozpustný, prípadne vo vode dispergovateľný kopolymér, ktorý obsahuje UV-absorbujúci monomér. Výroba tohto polyméru rozpúšťajúceho nečistoty sa uskutočňuje pomocou polykondenzácie DMT (dimetyltereftalát) s EG (etylénglykol), PEG (molekulová hmotnosť 200 až 3 000) a metyl-4-aminobenzoátom.

Charakteristickým znakom toho času nárokovaných polymérov rozpúšťajúcich nečistoty je príliš malá rozpustnosť vo vode, prípadne zlá dispergovateľnosť vo vode. Toto podmieňuje, že také látky len čiastočne prechádzajú do pracieho roztoku, a tým nepreukazujú dobré vlastnosti pri uvoľňovaní nečistôt. Ďalej sa doteraz nárokované polyméry rozpúšťajúce nečistoty vyznačujú svojou tuhou konzistenciou. Toto vyžaduje pri ich neskoršom použití v určitej formulácii konečnú

úpravu, to znamená, že polymér rozpúšťajúci nečistoty, vznikajúci v reakčnom procese, sa musí mlieť, granulovať alebo nastrekovať na nosič (napríklad síran sodný). Polyméry rozpúšťajúce nečistoty sa čiastočne ponúkajú aj ako vodné disperzie s nevýhodami malého aktívneho obsahu, separácie častíc tuhých látok počas skladovania a zadržiavania vody pri použití vo formulácii pracieho prostriedku.

Úlohou predloženého vynálezu bolo teda vyvinutie polymérov rozpúšťajúcich nečistoty bez popísaných nevýhodných znakov a ich použitie najmä vo formuláciách pracích prostriedkov a pri spracovaní textilu.

Teraz sa prekvapujúco zistilo, že polyesteryna báze polykarbonátov nepreukazujú popísané nevýhody.

Podstata vynálezu

Predmetom predloženého vynálezu sú preto polyméry rozpúšťajúce nečistoty pre vlákna obsahujúce polyestery, vyznačujúce sa tým, že polyméry rozpúšťajúce nečistoty sa popisujú sumárnym vzorcom I

$$(CAP)_x(EG/PG)_y(T)_z(I)_q(CAR)_r(DEG)_s(En)_t \qquad (I),$$

v ktorom

(CAP) znamená koncové skupiny, ktoré uzatvárajú polymér na konci, a sú to

a) sulfoaroylskupiny,

b) skupiny vzorca $MO_3\text{-}S\text{-}(O)_u\text{-}(CH_2)_p\text{-}(RO)_v\text{-}$, v ktorom

M znamená ión alkalického kovu, najmä sodný ión, amóniový ión alebo substituovaný amóniový ión, R znamená etylén alebo kombinácie etylénu a propylénu, u znamená 0 alebo 1, p znamená 0 alebo 1 a v znamená číslo 1 až 100,

c) poly(oxyetylén)monoalkyléterové skupiny, v ktorých alkylová skupina obsahuje 1 až 6 atómov uhlíka a polyoxyetylénová skupina sa skladá z 2 až 200 oxyetylénových jednotiek, alebo

d) ich kombinácie, a

x znamená číslo 0 až 2,

(EG/PG) znamená oxyetylénoxyskupinu alebo oxypropylénoxyskupinu alebo ich kombinácie a y znamená číslo 0 až 80,

(T) znamená tereftaloylskupinu a z znamená číslo 1 až 50,

(I) vnútornú aniónovú skupinu, ktorá je napríklad vo forme svojej soli s alkalickým kovom, amóniovej soli alebo substituovanej amóniovej soli a q znamená číslo 0 až 30,

(CAR) znamená karbonylovú skupinu karbonátovej jednotky a r znamená číslo 1 až 80,

(DEG) znamená di(oxyetylén)oxyskupinu a s znamená číslo 1 až 80 a

(En) poly(oxyalkylén)oxyskupinu, ktorá je zložená z 2 až 100, najmä 4 až 50 oxyalkylénových skupín, pričom t

znamená číslo 0 až 25 a oxyalkylénové skupiny obsahujú 2 až 6 atómov uhlíka,

a pričom oligoestery/polyestery majú molekulové hmotnosti 500 až 100 000.

V empirickom sumárnom vzorci môžu hodnoty x, y, z, q, r, s a t nadobúdať aj neceločíselné hodnoty v udaných hraniciach.

Ďalším predmetom vynálezu je použitie polymérov rozpúšťajúcich nečistoty ako zložiek formulácií pracích prostriedkov a ako zložiek formulácií pri spracovaní textilu.

Vynález sa týka najmä polymérov rozpúšťajúcich nečistoty, ktoré uvoľňujú nečistoty, s molekulovými hmotnosťami 500 až 20 000, ktoré sú pri izbovej teplote schopné tiecť a sú zložené z monomérov dimetyltereftalátu, dialkylkarbonátu, dietylénglykolu a polyetylénglykolu. Pritom môžu byť tieto polyméry uzavreté aj koncovými skupinami, najmä sulfobenzoylskupinami (vo forme napríklad ich solí s alkalickými kovmi, najmä vo forme sodnej soli). Ako výhodné sa javí aj vloženie aniónových skupín, predovšetkým sulfoizoftaloylskupín, a z nich najmä 5-sulfoizoftaloylskupín, do reťazca polyméru rovnako vo forme napríklad ich soli s alkalickým kovom, najmä sodnej soli.

Prekvapivo sa zistilo, že nové polyestery, prípadne oligoestery na báze polykarbonátov, ktoré sú predmetom tohto vynálezu, javia vyššie rýchlosti zosvetľovania pri zosvetľovaní textílií znečistených olejom ako porovnateľné produkty z doterajšieho stavu techniky. Získané polyméry rozpúšťajúce nečistoty sú ľahko dispergovateľné vo vode. Na základe ich

konzistencie schopnej tiecť sa nemusia upravovať pred svojím použitím, napríklad vo formulácii pracieho prostriedku.

Nárokované polyméry rozpúšťajúce nečistoty sa môžu vyrábať konvenčnými známymi polymerizačnými spôsobmi.

Ako výhodné sa ukázalo, že v prvej časti reakcie reagujú dialkylkarbonáty, napríklad dimetylkarbonát alebo dietylkarbonát, prípadne zmesi rôznych dialkylkarbonátov s dioxyetylénglykolom, trioxyetylénglykolom alebo polyoxyetylénglykolom v molovom pomere 1,5 : 1 až 1 : 1. Alkohol vytvorený pri reesterifikácii sa odsaje cez frakčnú kolónu. Riadenie teploty reakcie sa nastavuje predovšetkým podľa teploty varu použitého dialkylkarbonátu. Pritom sa musí zabezpečiť, aby sa počas reesterifikácie nepredestilovali žiadne väčšie množstvá nezreagovaného dialkylkarbonátu so vznikajúcim reakčným alkoholom. Principiálne sa nastavujú teploty približne 80 až 250 °C a tlaky na hodnotu normálneho tlaku až 10 mbar (1 bar = 10^5 Pa).Pri tejto reakcii sa získa takzvaný polykarbonát z alternujúcich jednotiek karbonátových a glykolových skupín. Pritom sa môžu polykarbonáty nastavovať na rozdielne molekulové hmotnosti. Tie sú väčšinou medzi 150 a 10 000. Polykarbonáty sa nastavujú predovšetkým na molekulové hmotnosti 200 až 5 000.

V druhej časti reakcie sa polykarbonát nechá reagovať s dimetyltereftalátom a dietylénglykolom pri teplotách 150 až 250 °C a tlakoch od normálneho tlaku až do 1 mbar (1 bar = 10^5 Pa). Pritom je molový pomer použitých látok DMT : polykarbonát približne 100 : 1 až 1 : 100. Pri tomto kroku sa môžu dodatočne použiť ešte ďalšie monoméry, ako napríklad

metylester kyseliny sulfobenzoovej, pomocou ktorých sa uzavrú reťazce polyméru, ako i iné glykolové stavebné jednotky, ako napríklad etylénglykol a/alebo propylénglykol. Ako výhodné sa ohľadne uskutočnenia získaných polymérov javí aj použitie dimetylesteru kyseliny sulfoizoftalovej v zmesi s dimetyltereftalátom pri tomto reakčnom kroku.

Ďalšou možnosťou na výrobu nárokovaných polymérov je priama premena všetkých monomérnych stavebných jednotiek v jednom kroku. Predpokladom na to je to, že sa nepoužije žiadny etylénglykol, prípadne propylénglykol, pretože tieto vytvárajú s dialkylkarbonátmi cyklické karbonáty, ktoré už ďalej nezreagujú, pokiaľ sa v tomto reakčnom kroku nepoužijú žiadne kyseliny (napríklad kyselina tereftalová). Pritom je pomer tereftaloylskupiny T k vnútornej aniónovej skupine I predovšetkým 2 : 1 až 8 : 1.

Principiálne sa môže priama premena všetkých monomérnych stavebných jednotiek uskutočňovať v jednom kroku len za použitia dialkyltereftalátov, to znamená diesterov kyseliny tereftalovej, formou reesterifikácie, pretože v prítomnosti kyselín (napríklad kyseliny tereftalovej) reagujú dialkylkarbonáty za uvoľňovania oxidu uhličitého.

Ako katalyzátory sa môžu používať všetky katalyzátory známe pre reesterifikačné reakcie, ako napríklad titaničitany, zmesi oxidu antimonitého a octanu vápenatého, cíničitany, octan zinočnatý atď. Titaničitany sa však musia zásadne uprednostňovať, pretože reakcie s týmito katalyzátormi prebiehajú rýchlejšie a získané produkty preukazujú lepšiu kvalitu farby ako pri použití iných uvedených katalyzátorov.

Zvyčajne sa pri reesterifikačných reakciách dodatočne používajú aj antioxidanty, ktoré rovnako prispievajú k lepšej kvalite farby získaných produktov.

Pri výrobe polykarbonátov je v zásade vhodný rad rozličných dialkylkarbonátov, ako napríklad dimetylkarbonát, dietylkarbonát, di-n-propylkarbonát, diizopropylkarbonát, di-n-butylkarbonát, di-terc-butylkarbonát, di-n-pentylkarbonát a dineopentylkarbonát. Pritom sa môžu používať aj asymetrické dialkylestery kyseliny uhličitej, ako aj všetky možné zmesi rozličných dialkylesterov kyseliny uhličitej. Prednostné je však použitie dimetylkarbonátu a dietylkarbonátu alebo zmesi obidvoch týchto diesterov kyseliny uhličitej, pretože alkoholy (metanol a etanol), vytvorené pri výrobe polykarbonátov reesterifikáciou, sa môžu z reakčnej zmesi ľahko odstrániť destiláciou.

Vytvorené polykarbonátové oligoestery/polyestery môžu mať rozličné koncové skupiny. Prednostné koncové skupiny sú medzi inými sulfoaroylskupiny, ako napríklad sulfobenzoylskupina, ktorá sa môže zavádzať pomocou reesterifikácie alkylesterom kyseliny sulfobenzoovej. Vnášanie koncových skupín vplýva pritom jednak regulujúco na molekulovú hmotnosť, jednak vedie k stabilizácii získaných polymérov. Okrem sulfoaroylskupín sa môžu používať aj etoxylované alebo propoxylované hydroxyetánsulfonáty a hydroxypropánsulfonáty, ktoré sú popísané napríklad vo WO 95/02029 a WO 95/02030.

Podľa voľby monomérov [vnútorné aniónové skupiny (I), aniónové koncové skupiny (CAP)] sa získajú aniónové i neiónové polyméry rozpúšťajúce nečistoty.

Nárokované polyméry rozpúšťajúce nečistoty sú vhodné najmä ako súčasť formulácií pracích prostriedkov a ako súčasť formulácií pri spracovaní textílií.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

V dvojlitrovej viachrdlovej banke so skleným miešadlom, vyhrievacím kúpeľom (olej), prívodom ochranného plynu, destilačným nadstavcom, náplňovou kolónou, destilačným mostíkom, vákuovým rozvádzačom, destilačnou bankou, vymrazovačkou a vnútorným teplomerom sa pod ochranným plynom spolu predložilo 260,0 g (2,20 mol) dietylkarbonátu (firma Aldrich), 800,0 g (2,00 mol) polyetylénglykolu s molovou hmotnosťou 400 g/mol (Lipoxol 400, Hüls AG), 0,35 g 2,6-diterc-butyl-p-krezolu (Ionol, Shell), ako i 2 ml tetraizopropylortotitaničitanu.

Reakčná zmes sa zohrievala pomaly až na približne 150 °C a zachytával sa vytvorený etanol. Riadenie teploty sa uskutočňovalo tak, aby sa udržiavali čo najmenšie množstvá destilovaného nezreagovaného dietylkarbonátu.

Ku koncu reakcie sa ešte na približne 30 - 40 minút zaviedlo vákuum približne 30 mbar (1 bar = 10^5 Pa).

Keď medziprodukt dosiahol hydroxylové číslo približne 50 mg KOH/g, reakcia sa prerušila.

V druhom kroku sa rozvážilo v popísanej aparatúre pod ochranným plynom 450,0 g horepopísaného medziproduktu, 194,2

g (1,00 mol) dimetyltereftalátu, 212,2 g (2,00 mol) dietylénglykolu, 0,35 g 2,6-diterc-butyl-p-krezolu (Ionol, Shell) a 2 ml tetraizopropylortotitaničitanu. Reakčná zmes sa pomaly zohrievala na max. 210 °C a zachytával sa vytvorený metanol.

Keď sa zachytila najväčšia časť teoreticky očakávaného množstva metanolu, reakčná zmes sa ochladila, kolóna sa rozobrala, zaviedlo sa vákuum (< 1 mbar (1 bar = 10^5 Pa)) a zmes sa opäť zohrievala až na maximálne 220 °C. Dietylénglykol, ktorý sa pri reakcii nepremenil, sa pritom zachytil ako destilát.

Keď produkt dosiahol hydroxylové číslo približne 30 mg KOH/g, reakcia sa prerušila. Produkt preukázal po gélovej permeačnej chromatografii priemernú váženú molekulovú hmotnosť 6 390 g/mol.

Príklad 2

Analogicky ako v príklade 1 sa predložilo pod ochranným plynom spolu 118,1 g (1,00 mol) dietylkarbonátu (firma Aldrich), 1 000,0 g (1,00 mol) polyetylénglykolu s molovou hmotnosťou 1 000 g/mol (Lipoxol 1.000, Hüls AG), 0,70 g 2,6-diterc-butyl-p-krezolu (Ionol, Shell), ako i 4 ml tetraizopropylortotitaničitanu a premieňalo sa podľa horepopísaného spôsobu. Keď medziprodukt dosiahol hydroxylové číslo približne 30 mg KOH/g, reakcia sa prerušila.

V druhom kroku znovu reagovalo 450,0 g horepopísaného medziproduktu, 194,2 g (1,00 mol) dimetyltereftalátu, 212,2 g (2,00 mol) dietylénglykolu, 0,35 g 2,6-diterc-butyl-p-

krezolu (Ionol, Shell), ako i 4 ml tetraizopropylortotitaničitanu v horepopísanej aparatúre.

Keď produkt dosiahol hydroxylové číslo 39 mg KOH/g, reakcia sa ukončila. Produkt preukazoval po gélovej permeačnej chromatografii váženú priemernú molekulovú hmotnosť 4 700 g/mol.

Príklad 3

V aparatúre popísanej v príklade 1 sa predložilo pod ochranným plynom spolu 21,3 g (0,18 mol) dietylkarbonátu (firma Aldrich), 480,0 g (0,16 mol) polyetylénglykolu s molovou hmotnosťou 3 000 g/mol (Lipoxol 3 000, Hüls AG), 155,4 g (0,80 mol) dimetyltereftalátu, 212,2 (2,00 mol) dietylénglykolu, 0,35 g 2,6-diterc-butyl-p-krezolu (Ionol, Shell), ako i 4 ml tetraizopropylortotitaničitanu a premieňalo sa v jednom kroku.

Keď produkt dosiahol hydroxylové číslo 22 mg KOH/g, reakcia sa ukončila. Produkt preukazoval po gélovej permeačnej chromatografii váženú priemernú molekulovú hmotnosť 8 410 g/mol.

Pracie pokusy za prísady polyméru na olejom znečistených textíliách

Polyméry rozpúšťajúce nečistoty sa použili s koncentráciou 1 % (aktívna látka) v dvoch formuláciách pracích prostriedkov.

Formulácia pracieho prostriedku I (údaje v %)

prášok n-alkylbenzénsulfonátu, sodná soľ	5
C13-oxoalkohol s 9 mol etylénoxidu na mol	4
práškové mydlo (priemyselné mydlo, LIGA MIIH)	4
zeolit WESSALITH P	30
metakremičitan sodný	3
peroxoboritan sodný	15
TAED (Tetraacetyletyléndiamín)	2
polymér rozpúšťajúci nečistoty	1

zvyšok do 100 % hydrogenuhličitan sodný.

Formulácia pracieho prostriedku II (údaje v %)

prášok n-alkylbenzénsulfonátu, sodná soľ	25
zmesový produkt z polyalkylénglykoléteru vyššieho alifatického alkoholu a soli kyseliny z kokosového oleja	15
etanol	8
polymér rozpúšťajúci nečistoty	1

zvyšok do 100 % voda.

Testované textílie (polyesterová textília, prípadne textília z bavlny a polyesteru výskumného ústavu práčovní bielizne, Krefeld, WfK) sa prali najskôr s popísanými formuláciami a po vysušení sa merali hodnoty remisie. Následne sa zašpinili 5 kvapkami použitého motorového oleja. Po dobe pôsobenia približne 18 hodín sa zistila remisia zašpinených kusov textílie. Po opätovnom praní s príslušnými formuláciami sa nakoniec ešte raz určili hodnoty remisie.

Pranie sa uskutočňovalo v laboratórnych práčkach Lini-Test.

Teplota prania	40 °C
Doba prania	30 minút
Tvrdosť vody	13 nem. stupňov
Koncentrácia pracieho prostriedku	5 g/l
Pomer tovar - kúpeľ	približne 1 : 83.

Na výpočet zosvetlenia v % sa použil nasledovný vzorec:

$$\text{Zosvetlenie [\%]} = \frac{(R3-R2)}{(R1-R2)} \times 100$$

R1 = remisia vypratej textílie
R2 = remisia olejom znečistenej textílie
R3 = remisia znovu vypratej olejom znečistenej textílie

Tabuľka

Formulácia pracieho prostriedku	Zosvetlenie zmesovej textílie z bavlny a polyesteru v [%]	Zosvetlenie polyesterovej textílie v [%]
I bez polyméru rozpúšťajúceho nečistoty (porovnanie)	34	17
I s Repel-O-Tex (porovnanie)	51	51
I s príkladom 1	46	40
I s príkladom 2	48	52

I s príkladom 3	54	54
II bez polyméru rozpúšťajúceho nečistoty (porovnanie)	43	31
II s Repel-O-Tex (porovnanie)	60	47
II s príkladom 1	54	56
II s príkladom 2	61	51
II s príkladom 3	62	59

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Polyméry rozpúšťajúce nečistoty pre vlákna obsahujúce polyestery, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že polyméry rozpúšťajúce nečistoty sú popísané sumárnym vzorcom I

$$(CAP)_x(EG/PG)_y(T)_z(I)_q(CAR)_r(DEG)_s(En)_t \qquad (I),$$

v ktorom

(CAP) znamená koncové skupiny, ktoré uzatvárajú polymér na konci, a sú to

a) sulfoaroylskupiny,

b) skupiny vzorca MO_3-S-$(O)_u$-$(CH_2)_p$-$(RO)_v$-, v ktorom M znamená ión alkalického kovu, amóniový ión alebo substituovaný amóniový ión, najmä sodný ión, R znamená etylén alebo kombinácie etylénu a propylénu, u znamená 0 alebo 1, p znamená 0 alebo 1 a v znamená číslo 1 až 100,

c) poly(oxyetylén)monoalkyléterové skupiny, v ktorých alkylová skupina obsahuje 1 až 6 atómov uhlíka a polyoxyetylénová skupina sa skladá z 2 až 200 oxyetylénových jednotiek, alebo

d) ich kombinácie, a

x znamená číslo 0 až 2,

(EG/PG) znamená oxyetylénoxyskupinu alebo oxypropylénoxyskupinu alebo ich kombinácie a y znamená číslo 0 až 80,

(T) znamená tereftaloylskupinu a z znamená číslo 1 až 50,

(I) vnútornú aniónovú skupinu vo forme jej soli alkalického kovu, amóniovej soli alebo substituovanej amóniovej soli a q znamená číslo 0 až 30,

(CAR) znamená karbonylovú skupinu karbonátovej jednotky a r znamená číslo 1 až 80,

(DEG) znamená di(oxyetylén)oxyskupinu a s znamená číslo 1 až 80 a

(En) poly(oxyalkylén)oxyskupinu, ktorá je zložená z 2 až 100, najmä 4 až 50 oxyalkylénových skupín, pričom t znamená číslo 0 až 25 a oxyalkylénové skupiny obsahujú 2 až 6 atómov uhlíka,

a pričom oligoestery/polyestery majú molekulové hmotnosti 500 až 100 000.

2. Polyméry rozpúšťajúce nečistoty podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že polyméry rozpúšťajúce nečistoty majú molekulové hmotnosti 500 až 20 000.

3. Polyméry rozpúšťajúce nečistoty podľa aspoň jedného z nárokov 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že (En) znamená poly(oxyetylén)oxyskupinu.

4. Polyméry rozpúšťajúce nečistoty podľa aspoň jedného z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že (I) znamená sodnú soľ s 5-sulfoizoftaloylskupinou.

5. Polyméry rozpúšťajúce nečistoty podľa aspoň jedného z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že (CAP) znamená sodnú soľ so sulfobenzoylskupinou.

6. Polyméry rozpúšťajúce nečistoty podľa aspoň jedného z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že q a y znamená 0.

7. Polyméry rozpúšťajúce nečistoty podľa aspoň jedného z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že q, x a y znamená 0.

8. Polyméry rozpúšťajúce nečistoty podľa aspoň jedného z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že poly(oxyetylén)oxyskupiny sú zložené zo 4 až 50 oxyetylénových jednotiek.

9. Polyméry rozpúšťajúce nečistoty podľa aspoň jedného z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že y je 0 a pomer z : q je 2 : 1 až 8 : 1.

10. Polyméry rozpúšťajúce nečistoty podľa aspoň jedného z nárokov 1 až 9, v y z n a č u j ú c e s a t ý m , že pri izbovej teplote sú schopné tiecť.

11. Použitie polymérov rozpúšťajúcich nečistoty podľa aspoň jedného z nárokov 1 až 10 ako súčastí formulácií pracích prostriedkov.

12. Použitie polymérov rozpúšťajúcich nečistoty podľa aspoň jedného z nárokov 1 až 10 ako súčastí formulácií pri spracovaní textilu.