

1884/97

A

# KÖZZÉTÉVE

77 326

63.982/Be

P9701884

## K I V O N A T

**Mosószer készítményekben szennylazító szerként használható észter oligomerek, eljárás előállítására és alkalmazására**

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, CINCINNATI, Ohio, US**

**A bejelentés napja: 1995.11. 28.**

**Elsőbbségei: 08/355,938 US 1994. 12. 14.,**

**08/545,351 US 1995. 11. 22.**

**A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US95/15413**

**A nemzetközi közzététel száma: WO 96/18715**

A találmány szerinti észterek viszonylag kis (előnyösen 500-5000 dalton) molekulatömegűek és

(1) egy gerincből, amely

(a) legalább egy, dihidroxi- és polihidroxi-szulfonátból álló csoportból kiválasztott egységet tartalmaz, amely legalább háromfunkciós egység, amely által egy elágazó gerincet eredményező észterkötések formálódnak és ezek kombináció;

(b) legalább egy egységet, amely egy tereftalolil-csoport; és

(c) legalább egy nem szulfonált egységet, amely egy 1,2-oxi-alkilén-oxi-csoport, tartalmaz;

(2) egy vagy több, nemionos zárócsoportokból, anionos zárócsoportokból és ezek keverékeiből kiválasztott zárócsoportból

állnak.

*ba*

S.B.G. & K.  
Nemzetközi  
Szabadalmi Iroda  
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.  
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

# KÖZZÉTÉVE

3 1 0 7 5 A  
P 97 0 1 8 8 4  
63.982/BE

**Mosószer készítményekben szenny lazító szerekként használható  
észter-oligomerek**

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, CINCINNATI, Ohio, US**

Feltalálók:

|                              |                        |
|------------------------------|------------------------|
| GOSSELINK Eugene Paul,       | CINCINNATI, OH, US     |
| CLEARY James Albert,         | INDIAN SPRINGS, OH, US |
| ROHRBAUGH Robert Henry,      | INDIAN SPRINGS, OH, US |
| TALLMADGE Margaret Robinson, | CINCINNATI, OH, US     |
| ZHANG Shulin,                | WEST CHESTER, OH, US   |

A bejelentés napja: 1995.11.28.

Elsőbbségei: 08/355,938 US 1994.12.14.,  
08/545,351 US 1995.11.22.

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US95/15413

A nemzetközi közzététel száma: WO 96/18715

A találmány tárgyát kelmegondozási készítményekben és eljárásokban, különösen mosodai mosószerekben, szennylazító szereként alkalmazható észter-készítmények képezik.

A háztartási kelmekezelési eljárásokban, például mosásban, meleg, forró levegős ruhaszáritókban végzett kelmeszáritásban és hasonlóknál való alkalmazásra szolgáló szennylazító szerek (s.r.a.-k) széles választéka ismeretes a szakmában. Különböző s.r.a.-kat árusítanak és használnak jelenleg mosószer készítményekben és kelmelágyító/antisztatizáló cikkekben és készítményekben. Az ilyen s.r.a.-k jellemzően egy észter-oligomer „gerinc”-et és egy vagy több „végzáró” egységet tartalmaznak.

Az irodalomban nemionos és anionos s.r.a.-k ismeretesek, és ezen egyes s.r.a. típusok közül néhány kereskedelmileg fontos. Az anionos s.r.a.-k jellemzően egy oligo-észter gerincet tartalmaznak, amely adott esetben önmaga tartalmazhat különböző anionos szubsztituenseket, és rendszerint egy vagy több végzáró egységgel záródik, amelyek szintén anionosak. A mosodai mosószerekben és kelme kondicionálókban való alkalmazásra szolgáló s.r.a.-k egy ismert és fontos csoportja például különböző, szulfo-aróil szubsztituensekkel lezárt végű oxi-alkilén/tereftalát/szulfo-izoftaloil-oligomereket tartalmaz.

A szennylazító szerek bekeverése szempontjából a mosodai mosószerek és kelme kondicionálók között bizonyíthatóan a fogyasztói mosodai termékek a nehezebb mosodai mosószer készítmények. A szennylazító szereknek különösen az ilyen mosószer készítményekben jelenlevő lúgos, anionos tisztítószeres környezettel való összeférhetőségi követelményei, meglehetősen nagy műszaki fel-

adatot adnak.

Egy fogyasztói mosodai termékekben levő szennylazító szert továbbá, ellentétesen azzal a kelme kondicionáló környezettel, amelyben bizonyos s.r.a.-kat alkalmaznak, rendszerint különböző tisztító hatású alkotórészek, például anionos felületaktív anyagok, alkálikus szennylebegtetők és hasonló hatásának tesztünk ki. Az ilyen vegyszerek csökkenthetik a szennylazító szerek hatékonyságát, például a kelmékre való lerakódásuk megakadályozásával. A szennylazító szerek viszont ellentétesen, a tisztító hatású alkotórészek mosási előnyeit csökkentik. Egy „teljes mosáson keresztüli” alkalmazási módnál különösen fontos, hogy ne legyen olyan készítmény alkotórész, – beleértve a szennylazító szert is – amely a mosófolyadékban szuszpendált szennyeződések újra lerakódását elősegíti; ez a mosott kelmék megjelenését rontaná.

A mosószer készítmények gyártói számára további megfontolás tárgyát képezi az s.r.a.-k fizikai stabilitása. Sok ismert s.r.a.-nál nem elfogadható víz jelenléte, például folyékony mosószer készítményekben és tömény vizes oldatokban. A találmány szerinti s.r.a.-k nagyobb fizikai stabilitása több szabadságot tesz lehetővé, jelentős mennyiségű vizet tartalmazó, nagy teljesítményű folyékony mosószerekben és mosodai formadarabokban levő oligomerek formálásában anélkül, hogy teljesítményük romlana vízben gyengén oldódó (feltehetően kristályos) fázisként történő kiválásukon keresztül. Fizikai stabilitásuk sok esetben azt is lehetővé teszi, hogy ezeket az s.r.a.-kat tömény, vizes törzsolatként kezeljük. A nagy teljesítménynek és jó fizikai stabili-

tásnak ez a kombinációja ezeket az s.r.a.-kat különösen vonzóvá teszi a termékformák széles körében, például granulátumokban, folyadékokban és formadarabokban való alkalmazásra.

Rájöttünk, hogy ezeket a tulajdonságokat az oligomer gerincének, dihidroxi- vagy polihidroxi-szulfonátok és/vagy elágazó oligomer gerinc formálására képes egységek bevitelével való módosításával kapjuk meg. Ezeknek a gerinc szerkezeteknek alkalmazása továbbá stabilizálja az észtert, és úgy véljük, hogy (anélkül, hogy az elmélet korlátozna) az oligomer igényelt amorf formájának egy kevésbé oldható kristályos formába való átalakulását megakadályozza a kezelés, tárolás vagy alkalmazás alatt.

Így a találmány tárgyát képezik olyan új s.r.a.-k is, amelyek fogyasztói termékekben, például granulált és folyékony mosószer készítményekben hatékonyabbak és/vagy stabilabbak, a stabil s.r.a.-kat tartalmazó új mosószer készítmények és előállítási eljárásuk.

A leírásban a találmánynak ezen és egyéb tárgyait megerősítjük, ahogyan a következő közlésekből látható.

Az U.S.P. 4 721 580 számú (Gosselink) szabadalmi irat szennyelazító oligomer észtereket és azok keverékeit közli. Lásd az U.S.P. 4 968 451 számú (Scheibel et al.) szabadalmi iratot is. Az U.S.P. 4 764 289 számú (Trinh) szabadalmi irat anionos polimer szennyelazító szereket hasznosító szárítóba tett kelme cikkeket közöl. Lásd az U.S.P. 4 818 569 számú (Trinh et al.) szabadalmi iratot is.

Az U.S.P. 4 702 857 számú (Gosselink) szabadalmi irat mosószer készítményekben szennyelazító szerekként alkalmazható tömb

kopolimer észtereket és azok keverékeit közli. Lásd az U.S.P. 4 861 512 számú (Gosselink) szabadalmi iratot is.

Az U.S.P. 4 877 896 számú (Maldonado et al.) szabadalmi irat tereftalát észtereket tartalmazó, mosószer készítményekben és kelme kondicionálóknban szennylazító szerekként alkalmazható végcsoportokkal lezárt észtereket közöl.

A WO 94/03740 közzétételi számon 1994. október 13-án nyilvánosságra hozott nemzetközi szabadalmi leírás tárgyát mosószer készítményekben diszpergáló szerekként megfelelő szulfonált észter-oligomerek képezik.

Az U.S.P. 4 150 216 számú (Quack et al.) szabadalmi irat tárgyát elágazó, szulfocsoport-tartalmú kopoliészterekből álló hajkezelőszerek képezik.

A találmányban alkalmazható szintetikus típusokat és analitikai eljárásokat jól bemutatják az Odian-ban, Wiley; „Polimerizációs alapelvek”, NY, 1981, című dolgozatban, amelyet a leírásban hivatkozásként tekintünk. Az Odian közlemény „Kezelési feltételek” című, 2.8 fejezete, 102-105. oldal, a poli(etilén-tereftalát) szintézisére irányul.

A találmány új oligomer, előnyösen elágazó, szennylazító szerekként hatékony észtereket tartalmaz. Az illető észterek:

(1) egy gerincet, amely

(a) legalább egy, dihidroxi- vagy polihidroxi-szulfonátból álló csoportból kiválasztott, legalább három funkciós egységet – ami által egy elágazó oligomer gerincet eredményező észterkötések képződnek – és ezek kombinációit;

(b) legalább egy egységet, amely tereftaloilcsoport; és

(c) legalább egy nem szulfonált egységet, amely egy

1,2-oxi-(alkilén-oxi)-csoport, tartalmaz; és

(2) egy vagy több (nemionos és/vagy anionos) záróegységet tartalmaz.

A találmány szerinti észterek viszonylag kis molekulatömegűek (azaz általában a szálképző poliészterek tartománya alattiak), jellemzően körülbelül 8000 (előnyösen körülbelül 500-5000) dalton alatti átlagos molekulatömegűek.

A találmány szerinti mosószert készítmények:

(i) legalább körülbelül 1 % tisztító hatású felületaktív anyagot;

(ii) legalább körülbelül 1 % tisztító hatású szennylebegtetőt; és

(iii) legalább körülbelül 0,01 % oligomer (előnyösen elágazó) észter szennylazító szert, amely:

(1) egy gerincet, amely

(a) legalább egy, dihidroxi- vagy polihidroxi-szulfonátból álló csoportból kiválasztott, legalább három funkciós egységet – ami által egy elágazó oligomer gerincet eredményező észterkötések képződnek – és ezek kombinációit;

(b) legalább egy egységet, amely tereftaloilcsoport; és

(c) legalább egy nem szulfonált egységet, amely egy

1,2-oxi-(alkilén-oxi)-csoport, foglal magában; és

(2) egy vagy több záróegységet tartalmaznak.

A találmány szerinti készre formált mosószert készítményekbe

egyéb adott esetben alkalmazható mosószer alkotórészeket is beletehetünk.

A találmány tárgyát képezik kelmemosási eljárások és az ezekhez biztosított szennylazító kikészítés is. Az előnyös mosási eljárás a kelméknek egy folyékony közeggel (előnyösen egy mosóoldattal, de beleértve az áztatást, például a kelmének a mosás előtti vagy a gyártási eljárás alatt vagy után a kelme védelmére történő előkezelésére) – amely előnyösen legalább körülbelül 300 ppm, hagyományos mosószer alkotórészeket és az illető szennylazító szert tartalmazó mosószer készítményt foglalja magában – körülbelül 5 perctől körülbelül 1 óráig való érintkeztetését tartalmazza. A kelméket azután vízzel öblíthetjük és vasalhatjuk vagy centrifugálhatjuk. A folyékony közeg előnyösen körülbelül 900-20000 ppm hagyományos mosószer alkotórészeket és körülbelül 0,25-200 ppm, legelőnyösebben körülbelül 1-50 ppm szennylazító szert tartalmaz.

A leírásban az összes százalék, arány és részarány tömegre vonatkozik, hacsak másként nem jelezzük. Az összes idézett dokumentumot hivatkozásként tekintjük a leírásban.

A találmány tárgyát fogyasztói kelmegondozási termékekben, például folyékony vagy granulált mosószerekben vagy mosodai formadarabokban való alkalmazásra megfelelő új szennylazító szerek és új mosószer készítmények képezik. A találmány szerinti észtereket egyszerűen olyan oligomerekként jellemezhetjük, amelyek egy (lineáris vagy előnyösen elágazó) észter „gerinc”-et és végzőró egység(ek)et tartalmaznak. Az észter „gerinc”-et alkotó szerkezeti egységek megfelelő kiválasztása és kielégítő mennyi-

ségű végzáró egység alkalmazása eredményezi ezeknek az anyagoknak igényelt szennylazító és fizikai tulajdonságait. A készítmények alapvető és adott esetben alkalmazható komponenseit és az észtereket a későbbiekben részletesen közöljük.

### **Észter-oligomerek**

Tudomásul kell veni, hogy a találmány szerinti szennylazító szerek nem gyantaszerű, nagy molekulatömegű, makromolekuláris vagy szálképző poliészterek, hanem ehelyett, viszonylag kis molekulatömegűek és olyan észter-féleségeket tartalmaznak, amelyeket inkább oligomerekként, mint polimerekként írhatunk le. A találmány szerinti, a végzáró egységet tartalmazó egyedi észtermolekulák előnyösen körülbelül 500-5000 dalton közötti, még előnyösebben körülbelül 500-3500 dalton közötti és legelőnyösebben körülbelül 1000-3000 dalton közötti molekulatömegűek. Összehasonlításként, a glikol-tereftalát szálás poliészterek jellemzően átlagosan 15000 vagy nagyobb molekulatömegűek. Eszerint a találmány szerinti szennylazító szereket inkább „oligomer észterek”-nek nevezzük, mint „poliészter”-nek, ennek a kifejezésnek köznyelvi értelmében, mivel közönségesen nagy molekulatömegű polimerek, például szálás polészterek megnevezésére alkalmazzák. Jegyezzük meg, hogy az oligomerekben a végcsoport(ok) természete sokkal jelentősebben befolyásolja a tulajdonságokat, mint a polimerekben. A találmány egy kritikus része ennél fogva az oligomerek végcsoportjai természetének kiválasztott végzáró egységek hasznosításával való szabályozását tartalmazza.

A találmány szerinti észterek „lényegében lineáris”-ak lehetnek, abban az értelemben, hogy szerkezetükbe kettőnél több

észterkötést formáló hellyel rendelkező egység bevitelének természetével nem szignifikánsan elágazóak vagy keresztkötésesek. A találmány szerinti előnyös észterek azonban „elágazóak”, legalább egy olyan egység bevitelével, amely legalább háromfunkciós, ami által olyan észterkötések alakulnak ki, amelyek szignifikánsan elágazó oligomer gerincet eredményeznek, de ezeket az egységeket nem alkalmazzuk olyan mennyiségekben, ami szignifikáns keresztkötésűséget eredményez, ahogyan a leírásban a későbbiekben részletesebben közöljük. A poliészter elágazást megtaláljuk például az U.S.P. 4 554 328 számú (Sinker et al.) és U.S.P. 4 150 216 számú (Quack et al.) szabadalmi iratokban. A gyűrűs észterek a találmány céljaira nem alapvetőek, de az észter szintézis alatti mellékreakciók eredményeként a találmány szerinti készítményekben kis mennyiségben jelen lehetnek. A gyűrűs észterek előnyösen nem haladják meg a szenny lazító szereknek körülbelül 2 %-át, legelőnyösebben teljesen hiányoznak ezekből a szerekből.

Az előzővel ellentétesen a „lényegében lineáris” kifejezést azonban, ahogyan a leírásbeli észterekre alkalmazzuk, kifejezetten olyan oldalláncokkal rendelkező anyagokat tartalmaz, amelyek észterképzési vagy átészterezési reakciókban nem reakció képesek, és ezeknek az oligomerbe vitele által, az ilyen egységeket tartalmazó oligomereket nem tekintjük „elágazó”-nak. Így az oxo-1,2-(propilén-oxi)-egységek nem szimmetrikusan szubsztituált típus; metilcsoportjaik nem alkotnak a polimer technológiában hagyományosnak tekintett „elágazás”-t [lásd Odian; A polimerizáció alapelvei, Wiley, N. Y., 18-19. oldal (1981), amivel a leí-

rásbeli definíciók teljesen megegyeznek], és amelyek az észter képzési reakciókban nem reakcióképesek.

A találmány szerinti észtereket általában úgy tekintjük, hogy egy „gerinc”-et és egy vagy több „végzáró egység”-et tartalmazó szerkezettel rendelkeznek. A „végzáró egység”-ek a leírásbeli alkalmazás szerint azokat a nemionos vagy anionos egységeket jelentik, amelyek csak egy észterkötés képzésére képesek (például csak egy hidroxicsoportot vagy egy karboxilát-csoportot tartalmaznak) úgy, hogy az egységet az oligomer gerincébe nem, hanem csak egy végcsoport egységként tesszük bele. Az előnyös oligomerek anionos végzáró egységeket tartalmaznak, az oligomerekben nemionos végzáró egységekkel vagy azok nélkül is jelen vannak. A definíció szerint a találmány szerinti szennylazító szer észter „gerincé”-ben levő minden egység eltér a végzáró egységektől. Az észterekben levő összes egységet észterkötések segítségével kapcsoljuk össze.

A leírásban közölt észtermolekulák szerkezete vonatkozásában fel kell ismerni, hogy a találmány nemcsak az egységek molekulaszintű elrendezését, hanem az észtereknek a reakciórendszerekből nyert, az igényelt készítmény- és tulajdonság-tartománnyal rendelkező összes keverékét is tartalmazza.

Ennek megfelelően, amennyiben a monomerek száma vagy az egységek aránya adott, a számok a szennylazító szer oligomerjeiben jelenlevő egységek átlagos számának felelnek meg.

#### **(1) Gerinc egységek**

A találmányban alkalmazható észterek (a) legalább egy, dihidroxi- vagy polihidroxi-szulfonátokból áll csoportból kiválasztott

monomer egységet – egy olyan egységet, amely legalább háromfunkciós, ami által észterkötések képződnek, egy elágazó oligomer gerincet eredményezve – és ezek keverékeit; (b) legalább egy egységet, amely tereftaloil-csoport; és (c) legalább egy nem szulfonált egységet tartalmaznak, amely egy 1,2-(oxi-alkilén)-oxi-csoport.

**(a) Dihidroxi- vagy polihidroxi-szulfonát monomerekből származó egység:**

Ezeket a monomereket azért tesszük bele az észter gerincbe, hogy annak anionos töltést kölcsönözzenek. Előnyös egységek az (I) általános szerkezeti képletű – amely képletben

n értéke 1 vagy egynél nagyobb egész szám (fel kell ismernünk, hogy az „O-” csoportok „n” száma nem peroxid-csoportokat képvisel, hanem inkább az oligomer gerincen belül található, észterkötések formálására képes hidrox-származék oxigén-csoportok száma);

m értéke 1 vagy egynél nagyobb egész szám;

R jelentése legalább 2 szénatomos alkiltartalmú csoport;

Z jelentése egy oldallánc csoport, amelyet alkil- (például Z = R' egy legalább 1 szénatomos alkilcsoport), oxi-alkil- (például Z = OR' csoport, amely az R csoportból egy éterkötést biztosít az R' csoportnak), (alkil-oxi)-alkil- (például Z = R'OR' csoport, amely egy vagy több, az R' csoportokhoz kapcsolódó éterkötéssel rendelkezik), aril- (például Z = fenil-, benzil-), oxi-aril- (például Z = az R csoportot egy aril-csoport-hoz egy éterkötéssel csatlakoztató fenil-származék csoport, (alkil-oxi)-aril- (például Z = alkil- és aril-tartalmú csoportokat csatlakoztató egy vagy több étercsoport-

tot tartalmazó fenol-származék csoport), vagy Z jelentése egyetlen kötés lehet, ha R 3 vagy több szénatomos (azaz a szulfonátcsoport például közvetlenül kapcsolódik R csoport-hoz) és ezek keverékeiből kiválasztott csoport; és M jelentése egy kationos csoport, előnyösen hidrogénatomból, alkálifémsókból, ammóniumsókból, stb. kiválasztott csoport – alkoholszármazék egységek. Az a monomer, amelyből ezek az egységek származnak, egyik szénatomján sem rendelkezik egynél több hidroxicsoporttal, és egyik szénatomon sem tartalmaz hidrox- és szulfonátcsoportot.

Ilyen egységek formálására képes monomerek például a leírásban „SCE<sub>x</sub>G” egységekként közölt (II) általános képletű vegyületek, amely képletben x értéke körülbelül 0-20 közötti;

a leírásban „SPE<sub>x</sub>G” egységekként közölt (III) általános képletű vegyületek, –  
amely képletben  
x értéke körülbelül 0-20 közötti; és

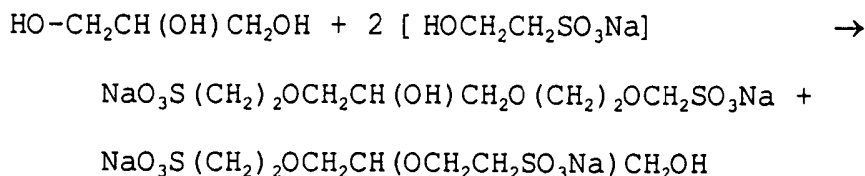
a leírásban „SE<sub>x</sub>G” egységekként közölt (IV) általános képletű vegyületek, –  
amely képletben  
x értéke körülbelül 0-20 közötti, ezek közé tartozik például (amennyiben  $x = 0$ ) az (V) szerkezeti képletű 2,3-dihidroxipropán-szulfonát.

A legelőnyösebb monomerek azok a dihidrox-szulfonát monomerek, amelyek glicerín (VI) és különösen (VII) szerkezeti képletű szulfo-etil-éterei („SEG”).

SEG-t könnyen előállíthatjuk például glicerint hő és bázis

jelenlétében nátrium-izetionáttal ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) reagáltatva. Ez a bázissal katalizált reakció meglepően, szokatlanul nagy bázis katalizátor mennyiséget igényel, ésszerű időn belül, jó minőségű SEG konverzió biztosításához. Az izetionáthoz viszonyítva legalább körülbelül 12 mól %, jellemzően legalább 15 mól % és előnyösen körülbelül 20 mól % hidroxid bázist (előnyösen nátrium-hidroxidot) igényel. A találmány szerinti előnyös oligomereket azután SEG-nek egy tereftaloil-tartalmú reagenssel, előnyösen emelt hőmérsékleteken való reagáltatásával állítjuk elő, ahogyan a leírásbeli példákban a későbbiekben közöljük.

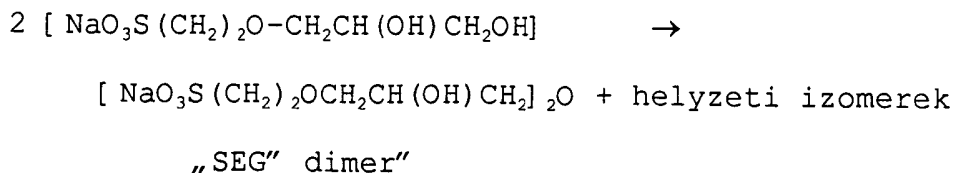
Meg kell jegyeznünk, hogy ez a reakció kis mennyiségű SEG-diszulfonátot termelhet, amely glicerinnel 2 mól izetionáttal való reagálásának eredménye, a következők szerint:



Ezeket a SEG-diszulfonátokat a leírásban később közölt zárócsoportok bármelyikéhez hasonló módon tehetjük bele a polimerbe.

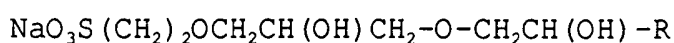
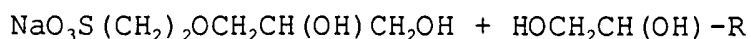
Azt is el kell ismernünk, hogy a polimerizációs reakció alatt a SEG monomerek közül néhány, kis molekulatömegű anyagokat eredményezve reagálhat más monomerekkel, amelyeket azután bekeverhetünk a polimerbe. Például

(i) SEG dimerek képződhetnek két SEG monomer reagálásával, például:



Megjegyzendő, hogy az előző SEG dimer csak egyike annak a néhány eltérő helyzeti izomernek, amelyek 2 reagáló SEG monomerből képződhetnek.

(ii) SEG plusz etilén-glikol és/vagy propilén-glikol monomerek, például:

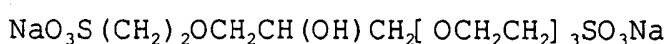
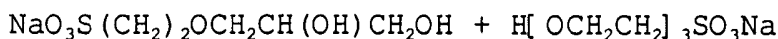


+ helyzeti izomerek

ahol R = hidrogénatom és/vagy metilcsoport.

Ezeket az előző SEG-tartalmú reakciótermékeket [az előzőekben közölt (a)-ból és (b)-ből] a polimer gerincbe két szabad hidroxicsoporthoz keresztül tehetjük be.

(iii) SEG plusz a zárócsoportok bármelyike, például:



+ helyzeti izomerek

Ezt azután a polimerbe bármilyen zárócsoport-hoz hasonló módon, a szabad hidroxicsoporthoz keresztül tehetjük be.

#### **(b) Többfunkciós észter elágazó egységek:**

Ezek a monomerek, amelyek legalább háromfunkciósak, elágazó oligomer gerincet eredményező észterkötéseket formálnak. Az előnyös egységek (VIII) általános szerkezeti képletűek, – amely képletben

a + b értéke legalább 3, és **a** és **b** értéke nulla vagy nagyobb

szám, előnyösen a = 2 vagy nagyobb, és legelőnyösebben a = 3

vagy nagyobb és  $b = 0$ ; és

$R''$  jelentése legalább 3 szénatomos alkil-, aril- vagy alkil-arilcsoport, és továbbá azoknál az  $R''$ -knél, amelyek egy arilcsoportot tartalmaznak, az észter-gerinc kötések formálására képes hidroxicsoportok „a” száma nem tartalmazza a fenolos hidroxicsoportokat.

Ezen egységekből származó monomerek bármelyik szénatomon nem tartalmaznak egynél több hidroxicsoportot. Még előnyösebbek azok az elágazást formáló monomerek, amelyek legalább egy 1,2-diol (például  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{O})-\text{R}''$ ) csoportot tartalmaznak. Legelőnyösebb a glicerín.

A találmány szerinti többfunkciós észter elágazó egység másik példája a (IX) képletű trimellitsavból és a dihidroxi-savból származó (X) képletű egységből származik, amely a leírásbeli alkalmazás szerint nemcsak a savas formában szemléltetett monomerekből származik, hanem az azoknak megfelelő észter monomerekből is.

Amennyiben az oligomer elágazást indukáló monomert tartalmaz, annak olyan kis mennyiségűnek kell lenni, hogy elkerüljük jelentős mennyiségű keresztkötés bevitelét az oligomerbe. Ez általában a következő összefüggések kielégítését igényli:

$$\Sigma n_i \geq \Sigma m_i [p_i - 2] ;$$

előnyösen

$$\Sigma n_i \geq 1 + \Sigma m_i [p_i - 2] ;$$

és még előnyösebben

$$\Sigma n_i \geq 2 + \Sigma m_i [p_i - 2] ;$$

amely összefüggésekben:

$n_i$  = az egyes benne levő  $i$  záróegységek száma;

$m_i$  = a benne levő, elágazást indukáló egyes  $i$  monomerek száma;

$p_i$  = az elágazást indukáló  $i$  monomerre azoknak a funkciós csoportoknak száma, amelyek a reakció körülményei között más monomerekkel összekapcsoló kötések formálására képesek.

**(c) Tereftaloil egységek:**

A találmányban alkalmazható észterek továbbá  $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$  képletű tereftaloil egységeket tartalmaznak. Meg kell jegyez-nünk, hogy ezeknek az aril-dikarbonil egységeknek nem szükséges kizárólagosan tereftaloil egységeknek lenni, feltéve, hogy az észter poliészter-kelmeszerűségét nem károsítja szignifikáns mértékben. Így az izomer dikarbonil egységek, izoftaloil vagy hasonló egységek, mennyiségei például elfogadhatók az észterekbe való bekeveréshez. Mialatt továbbá azt igényeljük, hogy az oligomer legalább néhány változatlan tereftaloil egységet tartalmazzon, fel kell ismernünk, hogy a töltéssel rendelkező szubsztituenseket (például szulfonát szubsztituenseket, például a leírásban „SI” egységekként közölt szulfo-izoftalát csoportokat) tartalmazó aril-dikarbonil egységek jelen lehetnek az észter gerincben mindaddig, ameddig a kelme anyagszerűségét nem károsítják szignifikáns mértékben. SI ezen oligomereknek a találmányban való alkalmazására egy előnyös töltéssel rendelkező diaroil egység.

A tereftaloil egységek átlagos száma a polimerre legalább körülbelül 2, előnyösen legalább körülbelül 2,5. A tereftaloil egységek átlagos száma jellemzően körülbelül 2-20, előnyösen körülbelül 3-11 és még előnyösebben körülbelül 3-9 közötti tarto-

mányban van.

Az előnyös oligomerek továbbá a molekulánkénti átlagos anionos töltésszámnak a molekulánkénti átlagos tereftaloil egység-számra vonatkoztatott körülbelül 0,25-4, előnyösen körülbelül 0,5-3 és legelőnyösebben körülbelül 0,6-2 tartományon belüli arányával rendelkeznek.

**(d) 1,2-(Oxi-alkilén)-oxi egységek:**

A találmány szerinti észterek továbbá egy 1,2-(oxi-alkilén)-oxi egységet, például etilénglikolból és/vagy propilénglikolból származó egységet tartalmaznak. Ilyen egységek például az oxi-1,2-(propilén-oxi) egységek [azaz  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$  vagy  $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ], oxi-(etilén-oxi) egységek (azaz  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ) és ezek keverékei. Ez azonban nem tartalmazza azokat az oxi-(etilén-oxi) egységeket, amelyek a két vagy több egymás után következő oxi-alkilén egységet tartalmazó poli(oxi-alkilén)-oxi lánc részét képezik.

Tisztáznunk kell, hogy azokban az észterekben, amelyekben oxi-1,2-propilén-oxi egységek is jelen vannak, az oxi-1,2-propilén-oxi egységek metilcsoportjai véltelenszerűen váltakoznak a szomszédos  $-\text{CH}_2-$  csoport hidrogénatomjainak egyikével, ezáltal csökkentve az észterlánc szimmetriáját. Így az oxi-1,2-propilén-oxi egységet olyan csoportként írhatjuk le, amely vagy  $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$  orientációjú vagy ellenkező,  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$  orientációjú. Azok az oxi-1,2-propilén-oxi egységben levő szénatomok továbbá, amelyekhez a metilcsoportokat hozzákapcsoljuk, aszimmetrikusak, azaz királisak; négy, nem ekvivalens kémiai elemi részcsoport csatlakozik hozzájuk.

A beletett oxi-(etilén-oxi) és oxi-(propilén-oxi) egységek aránya (E/P) 0-tól végtelenig terjedhet (azaz az egész E), azonban előnyösen körülbelül 0,5 -  $\infty$  és még előnyösebben körülbelül 0,7 - 3. A szemcsés mosószer készítményekben való alkalmazáshoz továbbá egy nagyobb, körülbelül 1 -  $\infty$  E/P arány a legelőnyösebb.

**(e) Di(oxi-etilén)-oxi és poli(oxi-etilén)-oxi egységek:**

Adott esetben előnyösen di(oxi-etilén)-oxi egységek vannak jelen, amikor a gerinc egység 8 vagy több tereftaloil egységet tartalmaz; azonban legalább néhány di(oxi-etilén)-oxi egység 1,5 tereftaloil egységnél kevesebbet tartalmazó észterekben lehet jelen.

A szenny lazító készítményekben, adott esetben jelenlevő di(oxi-etilén)-oxi egységek összes átlagos tömeg%-át úgy állíthatjuk be, hogy elfogadható olvadék viszkozitást biztosítsanak (azaz körülbelül 40 Pa.s-ot 230°C-on és körülbelül 160 Pa.s-ot 200°C-on), míg a szer igényelt fizikai tulajdonságait körülbelül 50°C alatt tartja meg. Amennyiben jelen van, körülbelül 2,5-5 anionos egység/észter tartalmú anionos szenny lazító szer készítményeknél összes átlagos tömeg%-a körülbelül 1-25 %.

A gerincben megengedhető poli(oxi-etilén)-oxi egység mennyisége a polimerizációs fokhoz viszonyított. Például a 3 polimerizációs fokú (tri-etilén-glikolból formált) (oxi-etilén)-(oxi-etilén)-(oxi-etilén)-oxi egységek a gerincben az összes (oxi-alkilén)-oxi egység 0-75 mól%-át alkotják. Egy másik példában a PEG-600-ból származó, körülbelül 13 oligomerizációs fokú poli(oxi-etilén)-oxi egységek a gerincben levő összes (oxi-alkilén)-oxi egység 0-50 mól%-át alkotják. A hosszabb poli(oxi-eti-

lén)-oxi egységek, például a PEG-2000-ből származó, körülbelül 45 oligomerizációs fokú egységek a gerincben levő összes (oxi-alkilén)-oxi egység 0-20 mól%-át alkotják.

Egy sor mosószer készítményben a legjobb szennylazító tulajdonságokhoz az észterben levő poli(oxi-etilén)-oxi egységek mennyiségét általában a legjobb olyan minimálisra csökkenteni, amekkorára a kívánt olvadék viszkozitás és formálhatósági tulajdonságok eléréséhez szükséges. Általában szintén előnyös a poli-(oxi-etilén)-oxi egységeket inkább a zárócsoporthoz, mint a gerincbe tenni. A poli(oxi-etilén)-oxi egységek mennyiségét továbbá úgy kell megválasztani, hogy hűtés vagy az azt követő tárolás vagy alkalmazás alatt elkerüljük a gerinc szegmens kristályosodás túlzott elősegítését. Ez különösen fontos, ha az (oxi-alkilén)-oxi egységek nagy része (oxi-etilén)-oxi. Az előnyös poli(oxi-etilén)-oxi egységek oligomerizációs foka körülbelül 2-10, előnyösen körülbelül 2-6 közötti tartományon belül található. Meg kell jegyeznünk, hogy a kis molekulatömegű poli(oxi-etilén)-oxi egységeket biztosító monomereket a reakciókeverékből részlegesen eltávolíthatjuk a vákuum kondenzációs lépés alatt.

## **(2) Záróegységek:**

A találmány szerinti észterek a leírásban közölt lezárt végű oligomereket és az illető lezárt végű oligomerek azon keverékeit tartalmazzák, amelyek elkerülhetetlenül tartalmazznak valamennyi nem lezárt anyagféleséget. Az utóbbi mennyisége azonban a nagyon előnyös szennylazító szerek mindegyikében nulla vagy minimális. Így amennyiben a leírásban egyszerűen egy „észter”-re vagy „oligomer”-re hivatkozunk, az a továbbiakban definíció szerint össz-

szességében bármilyen, egyetlen gyártásból nyert lezárt és lezáratlan észtermolekulák keverékének felel meg.

Nemionos záróegységek például polietilén-glikol monometil-éterei („MPEG”).

Előnyös anionos záróegységek:

a) az  $M^+O_3S(CH_2CH_2O)_x^-$  általános szerkezeti képletű – amely képletben

x értéke 1 vagy nagyobb, előnyösen körülbelül 1-20, még előnyösebben körülbelül 2-10 és legelőnyösebben körülbelül 2-5; és M jelentése egy, a leírásban előzőekben közölt kationos csoport, – etoxilezett izetionát származékok;

b)  $M^+O_3SCH_2CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_x^-$  általános szerkezeti képletű – amely képletben

x értéke 0 vagy nagyobb, előnyösen körülbelül 1-20, még előnyösebben körülbelül 1-15 és legelőnyösebben körülbelül 1-10; és M jelentése egy, a leírásban előzőekben közölt kationos csoport, – etoxilezett propán-szulfonát származékok;

c)  $M^+O_3SCH_2CH(SO_3M^+)CH_2O(CH_2CH_2O)_x^-$  általános szerkezeti képletű – amely képletben

x értéke 0 vagy nagyobb, előnyösen körülbelül 1-20, még előnyösebben körülbelül 1-15 és legelőnyösebben körülbelül 1-10; és M jelentése egy, a leírásban előzőekben közölt kationos csoport, – etoxilezett propán-diszulfonát származékok;

d)  $-(OCH_2CH_2)_x-O-Ph-SO_3M^+$  általános szerkezeti képletű – amely képletben

x értéke 1 vagy nagyobb, előnyösen körülbelül 1-20, még előnyösebben körülbelül 2-10 és legelőnyösebben körülbelül 2-5,

M jelentése egy, a leírásban előzőekben közölt kationos csoport, és a szulfonátcsoport előnyösen para-szubsztituált, - etoxilezett fenol-szulfonát származékok;

e) szulfo-aróil-származékok, előnyösen a 3-nátrium-szulfo-benzoésavból vagy egy megfelelő észter monomerből származó 3-nátrium-szulfo-benzoil monomer; és

f) SEG-diszulfonát, ahogyan a leírásban az előzőekben közöljük.

A találmány szerinti észterekben alkalmazott záróegységek etoxilezett vagy propoxilezett hidroxietán- és propán-szulfonát- (vagy propán-diszulfonát)-csoportok, szulfo-aróil-csoportok, módosított poli(oxi-etilén)-oxi egységek és etoxilezett vagy propoxilezett fenol-szulfonát egységek keverékei lehetnek.

Nem szándékozunk a savas formát kizárni, de a leírásbeli észtereket legáltalánosabban nátriumsókként, egyéb alkálifémsókként, nitrogéntartalmú kationokkal (különösen tetraammónium ionnal) alkotott sókként vagy vizes környezetben disszociált ionokként alkalmazzuk.

Etoxilezett vagy propoxilezett hidroxietán- és propán-szulfonát végzáró csoportok például a nátrium-izetionát, 2-(2-hidroxietoxi)-etán-szulfonát nátriumsója, 2-[2-(2-hidroxietoxi)-etoxi]-etán-szulfonát nátriumsója, 2-{2-[2-(2-hidroxietoxi)etoxi]etoxi}-etán-szulfonát nátriumsója, 2-{2-[2-(2-{2-hidroxietoxi}-etoxi)etoxi]etoxi}-etán-szulfonát nátriumsója, 3-[2-(2-hidroxietoxi)etoxi]propán-szulfonát és  $\alpha$ -3-szulfo-propil- $\omega$ -hidroxipoli(oxi-1,2-etándiil)-nátrium 2-20 átlagos etoxilezési fokkal, és ezek keverékei.

Előnyös szulfo-aróil záróegységek az  $(\text{MO}_3\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})-$  általános képletűek, különösen az orto- és meta-izomerek, amely képletben M jelentése egy sót képző kation, például nátrium- vagy tetraammónium-ion. Előnyös módosított poli(oxi-etilén)-oxi-monoalkil-éter egységek például a poli(etilén-glikol, metil-éter) és poli(etilén-glikol, etil-éter), körülbelül 5-100 etoxilezési fokkal. Etoxilezett fenol-szulfonát egységek például a 4-(2-hidroxietoxi)-benzolszulfonát nátriumsója, 4-(2-hidroxipropoxi)-benzolszulfonát nátriumsója, 4-(2-[2-hidroxietoxi]etoxi)-benzolszulfonát nátriumsója és 4-[2-[2-(2-hidroxietoxi)etoxi]etoxi]-benzolszulfonát nátriumsója.

A poli(oxi-etilén)-oxi egységek monoéterei molekulatömegükkel fordítottan arányos, széles tartományban levő illékonyssággal rendelkeznek. 5 vagy kisebb oligomerizációs fokkal rendelkező egységek a vákuum kondenzálási lépés alatt részlegesen illékonyak, míg az 5 feletti oligomerizációs fokkal rendelkező egységek elsődlegesen nem illékony anyagként viselkednek. Következésképpen, amennyiben poli(oxi-etilén)-oxi egységeket tartalmazó végzárással szintetizálunk 5 vagy kisebb oligomerizációs fokkal rendelkező oligomer észtereket, polietilén-glikol, monoalkil-éter felesleget kell alkalmaznunk az illékonyaságból származó veszteségek kompenzálására.

A találmány szerinti szenny-lazító szereket jól szemlélteti egy körülbelül 25-100 tömeg% észtert tartalmazó,



tapasztalati képletű -

amely képletben

i): (CAP) az illető záróegységeket jelenti (előnyösen anionos/nemionos keveréket és még előnyösebben anionosat);

ii): (EG/PG) az illető (oxi-etilén)-oxi és oxi-1,2-propilén-oxi egységeket jelenti;

iii): (DEG): az illető adott esetben alkalmazható di(oxi-etilén)-oxi egységeket jelenti;

iv): (PEG) az illető adott esetben alkalmazható poli(oxi-etilén)-oxi egységeket jelenti;

v): (T) az illető tereftaloil egységeket jelenti;

vi): (SI) az illető szulfo-izoftaloil egységeket jelenti;

vii): (SEG) glicerín szulfo-etil-éteréből származó egységeket és rokon egységeket jelent; és

viii): (B) elágazó egységeket jelent;

továbbá

x értéke körülbelül 1-12, előnyösen körülbelül 1-4,

y' értéke körülbelül 0,5-25, előnyösen körülbelül 1-15;

y'' értéke 0-körülbelül 12, előnyösen 0-körülbelül 8;

y''' értéke 0-körülbelül 10, előnyösen 0-körülbelül 5;

y' + y'' + y''' értéke összesen körülbelül 0,5-25;

z értéke körülbelül 1,5-25, előnyösen körülbelül 2,5-15;

z' értéke 0-körülbelül 12, előnyösen 0-körülbelül 7;

z + z' értéke összesen körülbelül 1,5-25;

q értéke körülbelül 0,05-12, előnyösen körülbelül 0,25-7;

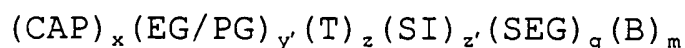
m értéke körülbelül 0,01-10, előnyösen körülbelül 0,1-2; és

x, y', y'', y''', z, z', q és m a megfelelő egységek móljainak átlagos számát jelenti az illető észter móljára –

szennylazító szer. Azok a kitűnő szennylazító szerek, amelyekben

az illető észternek legalább 50 tömeg%-a körülbelül 500-5000 molekulatömegű.

Egy előnyös megvalósításban a találmány szerinti szenny lazító szerek körülbelül 25-100 tömeg%,



tapasztalati képletű –

amely képletben

(CAP), (EG/PG), (T), (SI), (SEG) és (B) jelentése az előzőekben definiált;

az (oxi-etilén)-oxi:oxi-1,2-propilén-oxi molarány körülbelül 0,5 : 1-től végtelenig tart (azaz nincs PG);

x értéke körülbelül 2-7;

y' értéke körülbelül 1-15;

z értéke körülbelül 2-20, előnyösen körülbelül 2,5-15;

z' értéke körülbelül 0-7;

q értéke körülbelül 0,2-8; és

m értéke körülbelül 0,05-3 –

észtert tartalmaznak.

Ezeknek a szenny lazító szereknek egy nagyon előnyös megvalósításában:

x értéke körülbelül 2;

y' értéke körülbelül 3-5;

z értéke körülbelül 5;

z' értéke körülbelül 0;

q értéke körülbelül 1; és

m értéke körülbelül 0,2.

A következő általános szerkezeti képletek az előzőekben is-

mertetett előnyös megvalósításokban található észtermolekulák szerkezetét szemléltetik, és bemutatják az egységek kapcsolódási módját.

A (XI) általános szerkezeti képlet – amely képletben R = hidrogénatom, metilcsoport 1,7:1 arányban – az oligomer szerkezetbe belefoglalt oligomer példája, amely három SE3 záróegységgel, egy SEG egységgel és egy glicerín egységgel rendelkezik. Jegyezzük meg, hogy a monomerként hozzáadott valamennyi glicerín jellemzően elvész illékony anyagként a vákuum kondenzáció alatt vagy a reakció folyamat alatt, transzformálás következtében. Így olyan oligomer nyerésére, amelyben átlagosan egy a beletett glicerín-származék egység, egy mólnál több glicerint kell alkalmaznunk.

A másik, például egy „glicerín indítás” SE2 zárásokkal, egy beletett glicerinnel és SEG egység nélkül, amely (XII) általános szerkezetű, –

amely szerkezeti képletben  
n értéke körülbelül 0-5; és  
m értéke körülbelül 0-5.

Egy további példa 2 SE2 záróegységgel, 4 tereftaláttal, 1 SEG-gel és egy elágazás nélküli egységgel rendelkező, „(SE2)<sub>2</sub> 4PE/PT, 1 SEG” molekula, (XIII) általános szerkezeti képletű, amely képletben R = hidrogénatom, metilcsoport.

### **(C) Észterek előállítási eljárása**

A találmány szerinti észter szenny lazító szereket a szakterületen jól ismert általános reakciótípusok bármelyikének vagy néhány alternatív általános reakciótípus kombinációjának alkal-

mazásával állíthatjuk elő. Sok eltérő kiindulási anyag és sokféle, jól ismert kísérleti és analitikai eljárás alkalmazható a szintézishez. A találmány szerinti észterek előállítására megfelelő általános reakciótípusok mechanikusan a következőként osztályozhatók:

1. acil-halogenidek alkoholízise;
2. szerves savak észterezése;
3. észterek alkoholízise (átészterezése); és
4. alkilén-karbonátok reagáltatása szerves savakkal.

Az előzőek közül a 2-4 reakciótípus nagyon előnyös, mivel ezek szükségtelenné teszik költséges oldószerek és halogénezett reagensek alkalmazását. a 2. és 3. reakciótípus különösen előnyös, mivel ezek a leggazdaságosabbak.

A találmány szerinti észterek előállítására megfelelő kiindulási anyagok vagy reagensek bármilyen reagáló anyagok (különösen észterezhető vagy átészterezhető reagáló anyagok lehetnek, amelyek az 1-4. reakciótípusokkal vagy azok kombinációival összhangban képesek vegyülni, az észtereknek a leírásban az előzőekben meghatározott összes egységét a helyes részarányban tartalmazó észterek biztosítására. Az ilyen reagenseket „egyszerű” reagáló anyagokként osztályozhatjuk, azaz olyan anyagokként, amelyek önmagukban csak egyfajta, az észterek előállításához szükséges egységet képesek biztosítani vagy egyszerű reagáló anyagok származékaiként, amelyek önmaguk két vagy több, az észterek előállításához szükséges egységet tartalmaznak. Egyszerű típusú reagáló anyag például a dimetil-tereftalát, amely csak tereftaloil egységeket adhat. Ezzel ellentétesen, a bisz(2-hid-

roxi-propil)-tereftalát egy olyan reagens, amelyet dimetil-tereftalátból és 1,2-propilén-glikolból állíthatunk elő, és amelyet kívánatos módon kétféle, vagyis oxi-1,2-propilén-oxi és tereftaloiil egység biztosítására alkalmazhatunk a találmány szerinti észterek előállításánál.

Elvben találmány szerinti reagáló anyagokként és a végzáró egységek molekulatömeg csökkentés melletti belefoglalása tekintetében az átészteresés vezetésére oligoészterek vagy poliészterek, például poli(etilén-tereftalát) alkalmazása is lehetséges. Még előnyösebb eljárás, mindemellett az észterek előállítása a legegyszerűbb monomer reagáló anyagokból, egy (a találmánnyal korlátozott mértékben számításba vett) molekulatömeg növelést magában foglaló eljárással és végzárással.

Mivel az „egyszerű” reagáló anyagok azok, amelyeket a legelőnyösebben és legkézenfekvőbben alkalmazunk, hasznos az ilyen reagáló anyagtípus részletesebb szemléltetése. Így a találmányban alkalmazott záróegységek egyikének forrásaként 2-[2-(2-hidroxietoxi)etoxi]-etánszulfonátot alkalmazhatunk. Jegyezzük meg, hogy a fémkationt káliummal vagy egy nitrogéntartalmú kationnal helyettesíthetjük, feltéve, hogy az utóbbi nem serkenti túlzottan az oligomer kristályosodását és nem reakcióképes a szintézis alatt, például tetraalkil-ammónium. Természetesen lehetséges, hogy a találmány szerinti észterek bármelyikét kationcserének vessük alá a szintézis után, és ezáltal egy eszközt nyerjünk az észter készítményekbe több ezoterikus vagy reakcióképes kation beviteléhez.

Oxi-1,2-alkilén-oxi egységek biztosításához megfelelő gliko-

lokat vagy azok gyűrűs karbonát-származékait alkalmazhatjuk; így 1,2-propilén-glikol vagy (ahol a kiindulási karboxicsoporthoz savas formában van jelen) a (XIV) képletű gyűrűs karbonát megfelelő forrás a találmányban való alkalmazáshoz szolgáló oxi-1,2-propilén-oxi egységekhez.

(Oxi-etilén)-oxi egységeket a legkézenfekvőbben etilén-glikollal biztosítunk. Bár alternatívaként etilén-karbonátot is alkalmazhatunk, ha szabad karboxicsoporthoz szándékozunk észterezni. (Oxi-dietilén)-oxi egységeket a legkézenfekvőbben dietilén-glikollal biztosítunk. Poli(oxi-etilén)-oxi egységeket a legkényelmesebben trietilén-glikollal, tetraetilén-glikollal, nagyobb polietilén-glikolokkal és ezek keverékeivel kapunk. Ezenkívül poli(oxi-etilén)-oxi egységek kis mennyiségei az észter szintézisnél mellékreakcióként képződhetnek.

A lényeges aril-dikarbonil egységek biztosítására aril-dikarbonsavakat vagy azok kisebb alkil-észtereit alkalmazhatjuk; így tereftálsav vagy dimetil-tereftalát a tereftaloil egységek megfelelő forrásai.

Más észter egységeket jól ismert és gyorsan azonosítható reagáló anyagokkal nyerünk; például dimetil-5-szulfó-izoftalát a találmány szerinti észterekbe adott esetben beletelhető 5-szulfó-izoftaloil egységek formálására képes reagáló anyag. Általában előnyös, hogy az összes ilyen egységet észter vagy dikarbonsav formában levő reagenssel nyerhetjük.

Amennyiben a legegyszerűbb reagáló anyagokkal indulunk, ahogyan az előzőekben szemléltettük, a teljes szintézis szokásosan több lépéses, és legalább két lépést tartalmaz, például egy kez-

deti észterezési vagy átészterezési (észtercsereként is ismert) szakaszt, amelyet egy oligomerizálási szakasz követ, amelyben a találmány szerinti észterek molekulatömegét korlátozott mértékben növeljük.

A 2. és 3. reakció típusokban az észterkötések formálása a kis molekulatömegű melléktermékek, például víz (2. reakció) vagy egyszerű alkoholok (3. reakció) kiküszöbölését tartalmazza. A reakciókeverékből az utóbbi teljes eltávolítása általában kissé könnyebb, mint az előbbié. Mivel azonban az észterkötés formálási reakciók általában reverzibilisek, a reakciók előre „hajtása” ezeknek a melléktermékeknek eltávolításával mindkét esetben szükséges.

A gyakorlatban az első szakaszban (észtercsere) a reagenseket a megfelelő részarányokban összekeverjük, és olvadék nyerésére atmoszférikus vagy kissé nagyobb nyomásokon melegítjük (előnyösen inert gáz, például nitrogén vagy argon alkalmazásával). A víz és/vagy kis molekulatömegű alkohol felszabadul, és a reaktorból legfeljebb körülbelül 200°C hőmérsékleteken kidesztillál. (Ehhez az első szakaszhoz általában körülbelül 150-200°C közötti hőmérséklet tartomány előnyös).

A második (azaz oligomerizációs) szakaszban vákuumot és az első szakaszbelinél kissé magasabb hőmérsékleteket alkalmazunk; az illó melléktermékek és a reagens felesleg eltávolítása a reakció teljes végbemeneteléig folytatódik, ahogyan szokványos spektroszkópiás technikákkal jelezzük. Folytonosan alkalmazott vákuumot – jellemzően körülbelül 1,33kPa-t (10 mmHg) vagy ez alattit – használhatunk.

Az előzőekben közölt mindkét reakciószakaszban szükséges az egyensúly, egyrészt a gyors és teljes reakcióra törekvés (nagyobb hőmérsékletek és rövidebb idők előnyösek), és a hőbomlás (amely nem kívánatos módon elszíneződést és melléktermékeket eredményezhet) elkerülésének igénye között. Nagyobb hőmérsékletek alkalmazása általában lehetséges, különösen amikor a reaktor szerkezet minimálisra csökkenti a túlmelegedést vagy „forró foltokat”; azok az észterképzési reakciók, amelyekben etilén-glikol van jelen, jobban tűrik a magasabb hőmérsékleteket is. Így a megfelelő oligomerizálási hőmérséklet legelőnyösebben körülbelül 150-260°C tartományban van, ha nagyobb EG/PG arány van jelen, és körülbelül 150-240°C tartományban van, ha kisebb EG/PG arány van jelen (feltételezve, hogy nincsenek speciális, például reaktor-szerkezeti óvintézkedések, amelyek egyébként korlátozzák a termolízist). Amennyiben tetraalkil-ammónium-kationok vannak jelen, 150-240°C közöttiek az előnyös kondenzációs hőmérsékletek.

Az előzőekben közölt eljárásnál nagyon fontos folytonos keverés alkalmazása, hogy a reagensek mindig jól érintkezzenek; a nagyon előnyös eljárások az előzőekben megadott hőmérséklet tartományban a reagensek jól kevert, homogén olvadékának formálását tartalmazzák. Nagyon előnyös a reakciókeverék vákuumnak vagy inert gáznak kitett felszíni területének maximálissá tétele is, az illóanyagok eltávolításának elősegítésére, különösen az oligomerizációs lépésben; egy jó gáz/folyadék érintkezést adó, nagy nyírású örvényt formáló keverőberendezés a legjobban megfelelő erre a célra.

A poliészter kémiában jól ismertek az észterezéshez, átész-

terezéshez, oligomerizáláshoz megfelelő katalizátorok és katalizátor mennyiségek és ezek kombinációi, és a találmányban általában alkalmazzuk ezeket; ahogyan az előzőekben megjegyeztük, egyetlen katalizátor elegendő. Megfelelő katalitikus fémeket közölnek a Chemical Abstracts-ben (C.A. **83**:178505v), amely azt állítja, hogy kálium- és nátrium-karboxi-benzolszulfonátoknak etilén-glikollal való közvetlen észterezése alatt az átmeneti fémionok katalitikus aktivitása a következő sorrendben csökken: ón (legjobb), titán, ólom, cink, mangán, kobalt (legrosszabb).

A reakciókat annyi ideig folytathatjuk, ami garantálja a reakció teljes végbemenetelét vagy különböző hagyományos analitikai megfigyelési eljárásokat alkalmazunk az előrehaladó reakció fejlődésének jelzésére; az ilyen nyomonkövetés lehetővé teszi az eljárások kis mértékű felgyorsítását és leállítását, amint a minimálisan elfogadható összetételű termék képződik. Általában, ha tetraalkil-ammónium-kationok vannak jelen, a reakciót a nátrium-kationos formához képest kevésbé teljes végbemenetelnél előnyös leállítani a hő-labilitás lehetőségének csökkentésére.

Megfelelő megfigyelési technikák a relatív és belső viszkozitások, a hidrox-számok, az  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  magmágneses rezonancia (n.m.r) spektrumok, kapilláris zónaelektroforézis és folyadék-kromatogramok mérése.

A reakciót a legkézenfekvőbben glikolfelesleg jelenlétében indítjuk, amennyiben illó reagensek (például egy glikol) és viszonylag nem illékony reagensek (például dimetil-tereftalát) egy keverékét alkalmazzuk. Ahogyan észtercsere reakciók esetében Odian (ld. hiv.) „Az eljárás második lépésének utolsó szakaszai-

ban velejáróan elért sztöchiometriai egyensúly" című munkájában közli. A glikolfelesleget a reakciókeverékből desztillálással távolíthatjuk el, így az alkalmazott extrakt mennyiség nem kritikus.

Mivel az észter készítmény végső sztöchiometriája a reakció keverékekben visszatartott és az észterekbe került reagensek viszonylagos arányától függ, kívánatos a kondenzációkat oly módon vezetni, hogy hatékonyan visszatartsuk a tereftaloil-tartalmú anyagféleségeket és megakadályozzuk kidesztillálásukat vagy szublimálásukat. A dimetil-tereftalát és kisebb mértékben a tereftálsav egyszerű glikol-észterei kielégítően illékonyak ahhoz, hogy alkalom adtán „szublimáljanak” a reakcióberendezés hidegebb részeire. Az igényelt sztöchiometria elérésének biztosítására kívánatos, hogy ezt a szublimátumot visszavigyük a reakció keverékbe vagy alternatív módon tereftalát kisebb feleslegével kompenzáljuk a szublimációs veszteségeket.

A szublimációs típusú veszteségeket, például a dimetil-tereftalátét általában 1) a berendezés szerkezettel; 2) a reakciókeverék hőmérsékletének elég lassú emelésével, hogy a dimetil-tereftalát nagy részét kevésbé illó glikol-észterekké konvertáljuk a nagyobb reakció hőmérsékletek elérése előtt; 3) az átészterezés korai fázisának kis vagy mérsékelt nyomások alatti vezetésével (különösen hatékony eljárás, amely elégséges reakcióidőt hagy a vákuum alkalmazása előtt az elméleti metanol kihozatal legalább körülbelül 90 %-nak fejlődéséhez); 4) a kondenzáció alatti vákuum szabályozással, a körülbelül 2,66 kPa (20 mmHg) alatti nyomások alkalmazásának elkerülésére mindaddig, amíg a

kondenzáció addig a pontig fejlődik, hogy a tereftalát zöme a monomer fázison túl van; csökkenthetjük minimálisra.

Másrészt, a találmányban alkalmazott „illó” glikol komponenseknek valóban illékonyoknak kell lenni, ha felesleget alkalmazunk. A találmányban alkalmazott kisebb glikolok és keverékeik általában körülbelül  $350^{\circ}\text{C}$  alatti forráspontúak atmoszférikus nyomáson, ezek eléggé illékonyak ahhoz, hogy a jellemző reakció körülmények között gyakorlatilag eltávolíthatók legyenek.

A leírásban jellemzően a következő rutint követjük az alkalmazandó reagensek viszonylagos moláris arányainak kiszámításánál – ahogyan 2-[2-(2-hidroxietoxi)-etoxi]-etán-szulfonát nátrium-sójaból (A), etilén-glikolból (B), dimetil-tereftalátból (C) és glicerinnel szulfo-etil-éteréből (D) reagens kombinációra szemléltetjük:

1. kiválasztjuk a kívánt fokú végzárást; ennél a példánál értéke 2;
2. a kívánt észter gerincében levő tereftaloil egységek átlagos számított számát kiválasztjuk; ebben a példában értéke 5, ami a találmány szerinti legelőnyösebb értékek tartományába esik,
3. a kívánt észter gerincében levő glicerinnel szulfo-etil-éter egységek átlagos számított számát kiválasztjuk; ebben a példában értéke 1, ami a találmány szerinti legelőnyösebb értékek tartományába esik,
4. (A)-nak (C)-re, (D)-re vonatkoztatott molarányának így 2:5:1-nek kell lenni; az (A), (C) és (D) reagens mennyiségeket eszerint kell venni;

5. megfelelő glikol felesleget kell választani; a glikol és dimetil-tereftalát mólszámok összegének jellemzően 2-10-szerese megfelelő.

Az alkalmazott glikolt olyan mennyiségben vesszük, hogy ki-  
elégítő mennyiségű legyen az összes egyéb egységnek az észter-  
kötések átlagával való összekapcsolásának lehetővé tételére.  
Megfelelő felesleg hozzáadása rendszerint az összeadott nem-  
glikol szerves reagensek minden egyes móljára körülbelül 1-10  
mól relatív glikol mennyiséget eredményez.

Jegyezzük meg, hogy amikor az oligomerben az (oxi-etilén)-  
-oxi és (oxi-propilén)-oxi egységek keveréke egy jellemző arány-  
ban kívánatos, egy kicsit kisebb EG/PG moláris arányt kell al-  
kalmaznunk kiindulási monomerként, a PG nagyobb illékonyságának  
kompenzálására.

Kívánatos lehet, végül, egy szulfonát-típusú hidrotrop vagy  
stabilizátor, például alkil-benzolszulfonát vagy toluol-szulfo-  
nát, az észter szintézise alatt a reagáló (vagy a megolvadt ész-  
terrel összekevert) anyagokkal egy kristályosodási probléma koc-  
kázatának további csökkentése. Ezek a stabilizálószer hidro-  
trópok nem tartalmaznak olyan funkciós csoportokat, amelyek le-  
hetővé teszik az oligomer észterekhez kovalens kötések formálá-  
sát. Amennyiben alkalmazzuk, a szenny lazító szer tömegére a  
szulfonát típusú stabilizálószerből jellemzően körülbelül 0,5-20  
%-ot teszünk a szenny lazító szerhez.

A következőkben írjuk le a találmány szerinti szenny lazító  
szerek jellemző szintéziseit.

**Jelmagyarázat a példákhoz:**

|      |   |                                                                                                                                                                  |
|------|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SE2  | = | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$                                                                                            |
| SE3  | = | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$                                                                     |
| SE4  | = | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$                                              |
| SCEX | = | $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$                                                                                             |
| T    | = | Dimetil-tereftalát                                                                                                                                               |
| SI   | = | Dimetil-szulfo-izoftalát mononátriumsója                                                                                                                         |
| SEG  | = | $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ és<br>$(\text{HOCH}_2)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ |
| EG   | = | Etilénglikol                                                                                                                                                     |
| PG   | = | Propilénglikol                                                                                                                                                   |
| G    | = | Glicerín                                                                                                                                                         |
| GE1  | = | $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$                                                                                   |
| GE2  | = | Átlagosan 2 etoxilezési fokú glicerín                                                                                                                            |
| TG   | = | Triglicerín                                                                                                                                                      |
| TEG  | = | Trietilénglikol                                                                                                                                                  |
| BT   | = | 1,2,4-butántriol                                                                                                                                                 |
| THME | = | 1,1,1-trisz(hidroxi-metil)-etán                                                                                                                                  |
| STS  | = | Nátrium-toluolszulfonát                                                                                                                                          |
| LAS  | = | 12 szénatomos alkil-benzolszulfonát nátriumja                                                                                                                    |
| SXS  | = | Nátrium-xilolszulfonát                                                                                                                                           |
| SCS  | = | Nátrium-kumolszulfonát                                                                                                                                           |

**1. példa:**

**2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát nátriumsó („SEG”)**

**monomer szintézise**

50,0 g (0,338 mol, Aldrich) izetionsav-nátriumsót, 2,7 g

(0,0675 mol) nátrium-hidroxidot és 310,9 g (3,38 mol, Baker) glicerint egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltéttel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) felszerelt 500 ml-es háromnyakú, gömblombikba teszünk. Az oldatot argon alatt egy éjszakán át 190°C-on melegítjük, amíg víz desztillál ki a keverékből. A reakció teljes lezajlását egy <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) mutatja az izetionát csúcsok tényleges eltűnésével -53,5 ppm-nél és -57,4 ppm-nél, és a termék csúcsok megjelenésével -51,4 ppm-nél (-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na) és -67,5 ppm-nél (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na). Az oldatot ~100°C-ra hűtjük, és 7 pH értékre semlegesítjük metánszulfonsavval (Aldrich). Az igényelt tiszta anyagot 0,8 mol% kálium-foszfát monobázis pufferként való hozzáadásával, és egy rövidutas desztilláló (Kugelrohr) berendezésben (Aldrich) 200°C-on, ~ 3 órán át, ~ 0,13 kPa (1 mmHg) nyomáson melegítve kapjuk meg, 77 g sárga viaszos szilárdanyagot nyerve. Alternatív megoldásként nem az egész glicerint távolítjuk el az oligomerek előállításában való alkalmazás előtt. SEG glicerines oldatainak alkalmazása a SEG monomer kezelésének kézenfekvő módja lehet.

## 2. példa:

**2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát nátriumsó („SE<sub>3</sub>”)**

### **monomer szintézise**

100,0 g (0,675 mol, Aldrich) izetionsav-nátriumsót és ~ 90 ml desztillált vizet egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltéttel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) felszerelt 1 literes,

háromnyakú gömblombikba teszünk. Feloldódás után a diszulfid nyomok oxidálására egy csepp hidrogén-peroxidot (Aldrich, 30 tömeg%-os vizes oldat) teszünk bele. Az oldatot egy órán át keverjük. Egy peroxid indikátor csík nagyon gyenge pozitív próbát mutat. 2,5 g (0,0625 mol, MCB) nátrium-hidroxid szemcsét, és azt követően 303,3 g (2,86 mol, Fischer) dietilén-glikolt teszünk bele. Az oldatot argon alatt egy éjszakán át 190°C-on melegítjük, amíg víz desztillál ki a keverékből. A reakció teljes lezajlását egy  $^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) mutatja az izetionát csúcsok tényleges eltűnésével -53,5 ppm-nél és -57,4 ppm-nél. Az oldatot ~100°C-ra hűtjük, és 7 pH értékre semlegesítjük 57,4 g, 16,4 %-os dietilén-glikolos p-toluolszulfonsav-monohidrát oldattal. (Alternatívaként metánszulfonsavat is alkalmazhatunk). A termék  $^{13}\text{C}$ -NMR spektruma rezonanciát mutat -51 ppm-nél ( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) és -60 ppm-nél ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) és a maradék három metilénre -69 ppm-nél, -72 ppm-nél és -77 ppm-nél. Kis rezonanciák láthatók a semlegesítés alatt képződő nátrium-p-toluolszulfonátra. A reakció 451 g 35,3 %-os dietilén-glikolos 2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát-nátriumsó oldatot eredményez. A dietilén-glikol felesleget 0,8 mol% kálium-foszfát monobázis pufferként való hozzáadásával, és egy rövidutas desztilláló (Kugelrohr) berendezésben (Aldrich) 150°C-on, ~ 3 órán át, ~ 0,13 kPa (1 mmHg) nyomáson melegítve távolítjuk el, az igényelt „SE<sub>3</sub>”-at rendkívül viszkózus olajként vagy üveggént kapjuk meg.

### 3. példa:

2-{2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etoxi}-etánszulfonát-nát-

**riumsó („SE<sub>4</sub>”) monomer szintézise**

205,0 g (1,38 mol, Aldrich) izetionsav-nátriumsót és ~ 200 ml desztillált vizet egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltéttel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Therm-O-Watch™, I2R) felszerelt 1 literes, háromnyakú gömblombikba teszünk. Feloldódás után a diszulfid nyomok oxidálására egy csepp hidrogén-peroxidot (Aldrich, 30 tömeg%-os vizes oldat) teszünk bele. Az oldatot egy órán át keverjük. Egy peroxid indikátor csík nagyon gyenge pozitív próbát mutat. 5,5 g (0,138 mol, MCB) nátrium-hidroxid szemcsét, és azt követően 448,7 g (3,0 mol, Aldrich) trietilénglikolt teszünk bele. A trietilénglikolt adott esetben egy erős bázissal, például nátrium-hidroxiddal szín-stabilizálódásig melegítve tisztíthatjuk, és azután a szintézisnél való alkalmazáshoz a tisztított glikolt ledesztilláljuk. Az oldatot argon alatt egy éjszakán át 190°C-on melegítjük, amíg víz desztillál ki a keverékből. A reakció teljes lezajlását egy <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) mutatja az izetionát csúcsok tényleges eltűnésével -53,5 ppm-nél és -57,4 ppm-nél és a termék csúcsok megjelenésével -51 ppm-nél ( $-\underline{\text{CH}}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ), -60 ppm-nél ( $-\underline{\text{CH}}_2\text{OH}$ ) és a maradék három metilénre -67 ppm-nél, -69 ppm-nél és -72 ppm-nél. Az oldatot szobahőmérsékletre hűtjük, és 7 pH értékre semlegesítjük metánszulfonsavval (Aldrich). A reakció 650 g 59,5 %-os trietilénglikolos 2-{2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etoxi}-etánszulfonát-nátriumsó oldatot eredményez. A trietilénglikol felesleget 0,8 mol% egybázisú kálium-foszfát (Aldrich) pufferként való hozzáadásával, és egy rövidutas desztilláló (Kugelrohr) berendezésben (Aldrich) 180°C-on, ~ 5,5 órán át, ~ 0,13

kPa (1 mmHg) nyomáson melegítve távolítjuk el, az igényelt anyagot barna szilárd anyagként nyerve. Megállapítottuk, hogy egy jobban oldódó puffer hatékonyabban szabályozza a pH értéket a trietilénglikol felesleg sztrippelése alatt. Ilyen jobban oldódó puffer például N-metil-morfolinnak metánszulfonsavval alkotott sója. A pH értéket alternatív módon a savnak, például metánszulfonsavnak időszakos vagy folytonos adagolásával szabályozhatjuk, a pH értéknek a glikolfelesleg sztrippelése alatt a semleges érték közelében tartására.

Úgy véljük, hogy az anyag a trietilénglikol mindkét végének izetionáttal való reakciójából keletkező diszulfátból kis mennyiséget tartalmaz. A nyers anyagot azonban további tisztítás nélkül alkalmazzuk polimer készítményeknél anionos zárócsoporként.

Más készítmények nagyobb trietilénglikol felesleget alkalmaznak, például 5-10 mol/mol izetionát mennyiségűt.

#### 4. példa:

**2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát nátriumsó és 2-{2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etoxi}-etánszulfonát-nátriumsó monomerek ekvimoláris keverékének („1:1 SE<sub>3</sub>:SE<sub>4</sub>”) szintézise**

51,3 g (0,346 mol, Aldrich) izetionsav-nátriumsót, 1,7 g (0,043 mol, Baker) nátrium-hidroxid szemcsét, 151,7 g (1,04 mol, Aldrich) trietilénglikolt és 110,4 g (1,04 mol, Aldrich) di-etilénglikolt egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltéttel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) felszerelt 500 ml-es

háromnyakú gömblombikba teszünk. (A szintézis alatt a színképződést színezéket formáló szennyezésektől mentes glikol alkalmazásával csökkenthetjük. Ezt egyik módon úgy valósíthatjuk meg, hogy a glikolokat 100-180°C-on előkezeljük egy erős bázissal, és azután a megtisztított glikolokat kidesztilláljuk. Másik alternatíva glikolok előkezelése borohidriddel). A reakció keveréket argon alatt egy éjszakán át 190°C-on melegítjük, amíg víz desztillál ki a keverékből. A reakció teljes lezajlását egy  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) mutatja az izetionát csúcsok tényleges eltűnésével ~53,5 ppm-nél és ~57,4 ppm-nél, és a termék csúcsok megjelenésével ~51ppm-nél ( $-\underline{\text{CH}}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) és ~60 ppm-nél ( $-\underline{\text{CH}}_2\text{OH}$ ). Az oldatot szobahőmérsékletre hűtjük, és 7 pH értékre semlegesítjük metánszulfonsavval (Aldrich). Az tiszta anyagot 2 mol% (vízben előre feloldott) kálium-foszfát monobázis hozzáadásával, és egy rövidutas desztilláló (Kugelrohr) berendezésben (Aldrich) 150°C-on, ~ 4 órán át, ~ 0,13 kPa (1 mmHg) nyomáson melegítve kapjuk meg, 90 g barna szilárdanyagot nyerve. Az analízis azt jelzi, hogy 0,96:1  $\text{SE}_3:\text{SE}_4$  molarányt értünk el.

### 5. példa:

**2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát nátriumsó és 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát-nátriumsó együttes szintézise ~2:1 arányban („ $\text{SE}_3/\text{SEG}$ ” együttes szintézis)**

30,0 g (0,203 mol, Aldrich) izetionsav-nátriumsót, 1,6 g (0,040 mol, Baker) nátrium-hidroxid szemcsét, 143,3 g (1,35 mol, Aldrich) dietilénglikolt és 62,2 g (0,675 mol, Aldrich) glicerint egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltétellel, hűtő-

vel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) felszerelt 500 ml-es háromnyakú gömb-lombikba teszünk. Az oldatot argon alatt egy éjszakán át 190°C-on melegítjük, amíg víz desztillál ki a reakció keverékből. A reakció teljes lezajlását egy <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) mutatja az izetionát csúcsok tényleges eltűnésével ~53,5 ppm-nél és ~57,4 ppm-nél, és a termék csúcs megjelenésével ~51,2 ppm-nél (-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na). Az oldatot ~100°C-ra hűtjük, és 7 pH értékre semlegesítjük metán-szulfonsavval (Aldrich). A glicerín és dietilén glikol feleslegtől mentes 2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát-nátriumsó és 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát-nátriumsó keveréket 2 mol% egybázisú kálium-foszfát hozzáadásával, és egy golyóshűtős berendezésben (Aldrich) 150°C-on, ~ 4 órán át, ~ 65 Pa (0,5 mmHg) nyomáson melegítve kapjuk meg, 51 g narancs színű szilárdanyagot nyerve. Ennek az anyagnak kapilláris zónaelektroforézissel végzett analízise azt jelzi, hogy 2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát nátriumsónak 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát nátriumsóra vonatkoztatott molaránya 2,2:1.

Az előállítást megismételjük 1:1:1 dietilén-glikol, trietilén-glikol és glicerín molarány alkalmazásával a kívánatos, körülbelül 1:1:1 2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát-nátriumsó, 2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etoxi]-etánszulfonát-nátriumsó és 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát-nátriumsó molarány nyeréséhez.

#### 6. példa:

**Átlagosan 5 etoxilezési fokú α-3-szulfo-propil-ω-hidroxi-poli(oxi-1,2-etándiil)-nátriumsó monomer („SCE6”) szintézise**

**a) Allil-alkohol etoxilezése 5 etoxilezési fokra**

24,5 g (0,422 mol, Aldrich) allil-alkoholt teszünk argon alatt egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltéttel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) felszerelt 250 ml-es háromnyakú gömb-lombikba. Három részletben 0,78 g (0,034 mol, Aldrich) nátriumfémeket teszünk hozzá. Egy exoterm folyamat megy végbe (~60°C), és a nátrium feloldódása után az oldatot 80°C-ra melegítjük. Gyors keverés mellett egy permetező csövön keresztül etilén-oxid gázt adunk hozzá. A rendszer hőmérsékletét 130°C alatt tartjuk az etilén-oxid adagolás alatt, amit leállítunk, amikor 4,2 etoxi egységnek megfelelő, 77,3 g súlygyarapodást kapunk. Egy <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) rezonanciákat mutat az allil csúcsokra ~5,9 ppm-nél ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), ~5,2 ppm-nél ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) és ~4 ppm-nél ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ ) és az etoxi-csoportokból való hidrogénekre nagy rezonanciát ad ~3,5-3,8 ppm-nél. Ezen csúcsok integrálása azt jelzi, hogy a tényleges etoxilezési fok 5, ami felveti azt, hogy egy kevés allil-alkohol veszteség lép fel az etoxilezés alatt illékonyág következtében. Az anyagot 7 pH értékre semlegesítjük metánszulfonsavval (Aldrich). A nyert sötét tiszta anyag gravitációs szűrésével távolítjuk el.

**b) Monoszulfonálás**

26,2 g (0,251 mol, Baker) nátrium-diszulfidot, 2,7 g (0,68 mol, Baker) nátrium-hidroxidot és 80 g desztillált vizet egy 500 ml-es Erlenmeyer lombikba teszünk. A nyert oldat pH értéke ~6. 50,0 g (0,180 mol) előző allil-etoxilát anyagot beleteszünk az oldatba, és egy kétfázisú rendszert nyerünk. 65 g desztillált

vizet hozzáadunk és egy homogén oldatot nyerünk. 6,5 g (0,027 mol, Aldrich), ~30 g desztillált vízben oldott nátrium-perszulfátot és 0,04 g (0,00014 mol, Aldrich) vas-szulfát—víz (1/7)-ot adunk ehhez az oldathoz. Erősen exoterm folyamat megy végbe, és az oldat világos narancsszínűvé válik. Körülbelül 15 perc után az oldat savassá válik és 50 %-os vizes nátrium-hidroxid oldattal (Baker) semlegesítjük. (A pH értéknek a savas oldalra való elcsúszástól való megőrzésére néha hasznosnak találjuk a hasonló készítményekbe kis mennyiségű puffer bekeverését.) A termikusan kevésbé stabil szulfinát-szulfonát vagy diszulfonát melléktermékek képződésének minimálisra csökkentésére szükséges a pH érték gondos szabályozása. Az oldatot 2 napon át keverjük szobahőmérsékleten. A reakció teljes lezajlását egy  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{D}_2\text{O}$ ) mutatja az allil-etoxilát csúcs eltűnésével, és a termék csúcsok megjelenésével ~24,6 ppm-nél ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) és ~48,2 ppm-nél ( $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) és ~60,8 ppm-nél ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) egy retenciós csúccsal. A szulfinát-szulfonát funkciós csoportra [ $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Na})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ] ~44,4 ppm-nél és ~62,9 ppm-nél szintén láthatók kis csúcsok. Az oldathoz kis mennyiségű hidrogén-peroxidot (Aldrich) adunk hozzá, a kis mennyiségű szulfinát-szulfonát diszulfonáttá és a diszulfid felesleg diszulfáttá oxidálására. Egy éjszakai keverés után peroxidra egy nagyon gyenge pozitív próbát (<0,5 ppm) kapunk peroxid indikátor csíkokkal. A vizet rotációs bepárlóval vízsugár-vákuum alatt, ~60°C-on eltávolítjuk, a szervetlen sók kicsapására. Keverés közben metanolt (~1 térfogat) adunk hozzá csapadék képzésére, és a keveréket szűrjük. A szűrletet ~60°C-on egy órán át rotációs bepárlóban melegítjük, amelyet ~120°C-on, körülbelül 0,13 kPa

(1 mmHg) nyomáson a rövidutas desztilláló (Kugelrohr) készüléken való melegítés követ egy óra hosszat, 61 g előállítandó szulfo-propanol-polietoxilátot, világos narancsszínű szilárdanyagként eredményezve. Egy  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )-t veszünk fel triklór-acetil-izocián derivatizálószer felesleg hozzáadásával. Ez lehetővé teszi a kén ( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  és  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) közelében levő metilén hidrogének integráljainak összehasonlítását az etoxi végcsoport ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) metilén hidrogénjei integráljaival. Ellentmondást találunk, amennyiben a végső metilén csúcs ~42 %-kal nagyobb területű, mint a többi metilén csúcs, azt jelezve, hogy több etoxi-csoport van, mint szulfonátcsoporthoz. A végső metilén csúcs integrálása ~4,9 etoxilezési fokot ad, míg a kénhez közeli metilének területének alkalmazásával ~6,5 etoxilezési fok adódik. Mivel úgy gondoljuk, hogy a hidroximetilén végcsoport közvetlenül az észterezhető helyek számára vonatkozik, az anyagot további tisztítás nélkül alkalmazzuk polimer készítményekben, még akkor is, ha az etoxilezési fok ~4,9, és a további tömegspektroszkópiás analízis azt jelzi, hogy melléktermékként valamennyi kis molekulatömegű poli(etilén-glikol) van jelen.

### 7. példa:

**Átlagosan 3,5 etoxilezési fokú  $\alpha$ -3-szulfo-propil- $\omega$ -hidroxipoli-(oxi-1,2-etándiil)-nátriumsó monomer („SCE4,5”) szintézise**

#### **a) Allil-alkohol etoxilezése 5 etoxilezési fokra**

40,3 g (0,694 mol, Aldrich) allil-alkoholt teszünk argon alatt egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltétellel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval.

zóval (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) felszerelt, szárítószekrényben szárított 250 ml-es háromnyakú gömblombikba. Három részletben 1,4 g (0,061 mol, Aldrich) nátriumfémeket teszünk hozzá. Egy exoterm folyamat megy végbe (~60°C), és a nátrium feloldódása után az oldatot 80°C-ra melegítjük. Gyors keverés mellett egy permetező csövön keresztül etilén-oxid gázt adunk hozzá. A rendszer hőmérsékletét 130°C alatt tartjuk az etilén-oxid adagolás alatt, amit leállítunk, amikor 2,9 etoxi egységnek megfelelő, 87,3 g tömeggyarapodást kapunk az eredeti allil-alkohol móljára. Egy <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) rezonanciákat mutat az allil csúcsokra ~5,9 ppm-nél ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), ~5,2 ppm-nél ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) és ~4 ppm-nél ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ ) és az etoxi csoportokból való hidrogénekre nagy rezonanciát ad ~3,5-3,8 ppm-nél. Az anyag gázkromatográfiás - tömegspektrográfiás analízise azt jelzi, hogy a tényleges átlagos etoxilezési fok 3,48. Az anyagot metán-szulfonsavval (Aldrich) 7 pH értékre semlegesítjük. A nyert sót az eredeti anyag gravitációs szűrésével eltávolítjuk, és a tiszta allil-etoxilátot közvetlenül gyökösen katalizált szulfonáláshoz alkalmazzuk.

#### **b) Monoszulfonálás**

42,0 g (0,404 mol, Baker) nátrium-diszulfidot, 5,2 g (0,037 mol puffer, Aldrich) egybázisú kálium-foszfátot és 80 g desztillált vizet egy 500 ml-es Erlenmeyer lombikba teszünk. A nyert oldat pH értéke ~6. 60,0 g (0,289 mol) előző allil-etoxilát anyagot beleteszünk az oldatba, és egy kétfázisú rendszert nyerünk. 100 g desztillált vizet hozzáadunk és egy homogén oldatot nyerünk. Ehhez az oldathoz 17,9 g (0,075 mol, Aldrich), ~50 g desztillált vízben oldott nátrium-perszulfátot és 0,064 g (0,00023

mol, Aldrich) vas-szulfát—víz(1/7)-ot adunk. [Más készítményeknél a perszulfátot néhány perces időközönként, kis részletekben adagoljuk; ez a szulfonálás teljes véghezviteléhez kevesebb összes perszulfátot igényel]. Erősen exoterm folyamat megy végbe, és az oldat világos narancsszínűvé válik. Körülbelül 15 perc után nem történik pH érték változás. Az oldatot 2 órán át keverjük. Ekkor az oldat pH értéke ~4. Az oldatot nátrium-hidroxid 50 %-os vizes oldatával (Aldrich) semlegesítjük. A reakció teljes lezajlását egy  $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$  mutatja az allil-etoxilát csúcsok eltűnésével ~5,2 ppm-nél és ~5,9 ppm-nél, és a termék csúcsok megjelenésével ~2,2 ppm-nél ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) és ~3,2 ppm-nél ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ). Az oldathoz kis mennyiségű, 30 %-os, vizes hidrogén-peroxid oldatot (Aldrich) adunk hozzá, és a diszulfidit felesleg diszulfáttá és bármilyen kis mennyiségű szulfinát-szulfonát diszulfonáttá oxidálására. Egy éjszakai keverés után peroxidra egy nagyon gyenge pozitív próbát (<0,5 ppm) kapunk peroxid indikátor csíkokkal. A vizet rotációs bepárlóval szívó vákuum alatt, ~60°C-on eltávolítjuk, a szervetlen sók kicsapására. Keverés közben kloroformot (~1 térfogat) adunk hozzá csapadék képzésére és a keveréket szűrjük. A szűrletet ~60°C-on egy órán át rotációs bepárlóban melegítjük, amelyet ~120°C-on, rövidutas desztillálón (Kugelrohr) való melegítés követ egy óra hosszat, 65 g előállítandó szulfo-propanol-polietoxilátot, sárga viaszos szilárd anyagként eredményezve. Egy  $^{13}\text{C-NMR}(\text{D}_2\text{O})$  termék csúcsokat mutat ~24,7 ppm-nél ( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) és ~48,3 ppm-nél ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) és ~60,8 ppm-nél ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ). Egy  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ -t veszünk fel, derivatizálószerként triklór-acetil-izocianát hozzáadásával. Ez lehetővé teszi a kén

( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  és  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) közelében levő metilén hidrogének integráljainak összehasonlítását az etoxilát lánc hidroxicsoportot hordozó metilén végcsoport ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) hidrogénjeivel. Ellentmondást találtunk, amennyiben a végső metilén csúcs ~50 %-kal nagyobb területű, mint a többi metilén csúcs, azt jelezve, hogy több hidroxil végcsoport van, mint szulfonátcsoport. Hidroxil végcsoportot hordozó metilén csúcsterület alkalmazásával ~3,1 etoxilezési fokot kapunk, míg a kénhez közeli metilének területének alkalmazása ~5,0 etoxilezési fokot ad. Ennek az anyagnak polimerek formálására való alkalmazásához egy 3,5 közepes etoxilezési fokot – amely megegyezik az allil-etoxilát szakaszánál dokumentált etoxilezési fokkal – alkalmazunk a molekulatömeg kiszámítására. Azaz  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{3,5}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  a molekulatömeg számításához alkalmazott átlagos készítmény.

### 8. példa:

**Átlagosan 3,5 etoxilezési fokú  $\alpha$ -3-szulfo-propil- $\omega$ -hidroxipoli-(oxi-1,2-etándiil)-dimetil-tereftalát nátriumsó („SCE4,5”), 2-(2,3-dihidroxipropoxi)-etánszulfonát nátriumsó, glicerin, etilén-glikol és propilén-glikol („2SCE<sub>4,5</sub>4PE/PT, 1SEG, 2G”) oligomer szintézise**

8,0 g (0,025 mol), 6. példabelihez hasonló, 3,5 átlagos etoxilezési fokú  $\alpha$ -3-szulfo-propil- $\omega$ -hidroxipoli-(oxi-1,2-etándiil)-nátriumsót („SCE<sub>4,5</sub>”), 9,8 g (0,050 mol) dimetil-tereftalátot, 2,3 g (0,013 mol) 2-(2,3-dihidroxipropoxi)-etánszulfonát-nátriumsót, 1,2 g (0,013 mol, Baker) glicerint, 11,7 g (0,189 mol, Baker) etilén-glikolt, 14,7 g (0,193 mol, Baker) propilén-glikolt és 0,01 g (a teljes reakciótömeg 0,02%-a, Aldrich)

titán(IV)-propoxidot, egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltéttel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Therm-O-Watch™, I²R) felszerelt 250 ml-es háromnyakú gömblombikba teszünk. A keveréket 180°C-ra melegítjük és argon alatt egy éjszakán át ezen a hőmérsékleten tartjuk a reakcióedényből metanol kidesztillálására. Az anyagot átvisszük egy 250 ml-es, egynyakú gömblombikba és fokozatosan, körülbelül 20 perc alatt 240°C-ra melegítjük egy rövidutas desztilláló (Kugelrohr) berendezésben (Aldrich) körülbelül 65 Pa (0,5 mmHg) nyomáson és ezen tartjuk körülbelül 1,5 órán át. A reakciólombikot azután vákuumban, léghűtéssel nagyon gyorsan (~30 perc) hagyjuk szobahőmérséklet közelébe hűlni. A reakció az igényelt oligomerből 14,3 g-ot ad barna, üvegszerű anyagként. Egy <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) rezonanciát mutat ~63,2 ppm-nél -C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(O)C-re (diészter) és C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-ra ~59,4 ppm-nél (monoészter). ~51,0 ppm-nél egy szulfo-etoxi zárócsoporthat (-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na) képviselő rezonancia is jelen van. <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) rezonanciát mutat a tereftalát aromás hidrogéneket képviselő ~7,9 ppm-nél. Ennek az anyagnak hidrolízis-gázkromatográfiás analízise azt jelzi, hogy a benne levő etilén-glikol/propilén-glikol arány 1,5:1. Az oldhatóságot úgy vizsgáljuk, hogy kis mennyiségű anyagot bemérünk egy kémcsőbe, 35 tömeg%-os oldat készítéséhez elegendő desztillált vizet adunk hozzá és a kémcsövet erőteljesen rázzuk. Az anyag ilyen körülmények között gyorsan oldódik.

#### 9. példa:

2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát-nátriumsó, dime-

**til-tereftalát, 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát, glicerin, etilén-glikol és propilén-glikol [„2SE3 5PE/PT, 1SEG, 1G(E/P=1,7)"] oligomer szintézise**

7,0 g (0,030 mol) 2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát nátriumsót, 14,4 g (0,074 mol) dimetil-tereftalátot, 3,3 g (0,015 mol) 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonátot, 1,4 g (0,015 mol, Baker) glicerint, 14,0 g (0,225 mol, Baker) etilén-glikolt, 17,5 g (0,230 mol, Fischer) propilén-glikolt és 0,01 g (a teljes reakciótömeg 0,02%-a) titán(IV)-propoxidot, egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltéttel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Thermo-Watch™, I<sup>2</sup>R) felszerelt, 250 ml-es háromnyakú gömblombikba tesszünk. A keveréket 180°C-ra melegítjük és argon alatt egy éjszakan át ezen a hőmérsékleten tartjuk, a reakcióedényből metanol és víz kidesztillálására. Az anyagot átvisszük egy 500 ml-es, egyenyakú gömblombikba és fokozatosan, körülbelül 20 perc alatt 240°C-ra melegítjük egy rövidutas desztilláló (Kugelrohr) berendezésben (Aldrich) körülbelül 0,26 kPa (2 mmHg) nyomáson és ezen tartjuk körülbelül 1,5 órán át. A reakciólombikot azután vákuumban, léghűtéssel nagyon gyorsan (~30 perc) hagyjuk szobahőmérséklet közelébe hűlni. A reakció az igényelt oligomerból 21,3 g-ot ad barna, üvegszerű anyagként. Egy <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) rezonanciát mutat -C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(O)C-re (diészter) ~63,2 ppm-nél és C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-ra (monoészter) ~59,4 ppm-nél. A diészter csúcsmagasság aránya a monoészter csúcsmagasságához körülbelül 10. A szulfo-etoxi-csoportot (-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na) képviselő rezonanciák, ~51,5 ppm-nél és ~51,6 ppm-nél, szintén jelen vannak. <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)

rezonanciát mutat a tereftalát aromás hidrogéneket képviselő ~7,9 ppm-nél. Ennek az anyagnak hidrolízis-gázkromatográfiás analízise azt jelzi, hogy a benne levő etilén-glikol/propilén-glikol mólarány 1,7:1. Azt is mutatja, hogy a végső polimertömegnek körülbelül 0,9 %-a glicerín. Amennyiben az összes glicerín monomert glicerín észterekként tesszük bele, az a kész oligomer tömegnek körülbelül 4 %-a. Az oldhatóságot úgy vizsgáljuk, hogy kis mennyiségű anyagot bemérünk egy kémcsőbe, 35 tömeg%-os oldat készítéséhez elégséges desztillált vizet adunk hozzá és a kémcsövet erőteljesen rázzuk. Az anyag ilyen körülmények között gyorsan oldódik.

#### 10. példa:

**2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát-nátriumsó, dimetil-tereftalát, 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát, etilén-glikol és propilén-glikol [„2SE3 5PE/PT, 2SEG (E/P=1,6) (CI=8)”] oligomer szintézise**

7,0 g (0,030 mol) 2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát-nátriumsót, 14,4 g (0,074 mol) dimetil-tereftalátot, 6,6 g (0,030 mol) 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonátot, 14,0 g (0,225 mol, Baker) etilén-glikolt, 18,3 g (0,240 mol, Fischer) propilén-glikolt és 0,01 g (a teljes reakciótömeg 0,02%-a) titán(IV)-propoxidot, egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltéttel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) felszerelt, 250 ml-es háromnyakú gömblombikba teszünk. Ezt a keveréket 180°C-ra melegítjük és argon alatt egy éjszakán át ezen a hőmérsékleten tartjuk,

a reakcióedényből metanol kidesztillálására. Az anyagot átvisz-  
szük egy 500 ml-es, egynyakú gömblombikba és fokozatosan, körül-  
belül 20 perc alatt 240°C-ra melegítjük egy rövidutas desztillá-  
ló (Kugelrohr) berendezésben (Aldrich) körülbelül 65 pA (0,1  
mmHg) nyomáson, és ezen tartjuk körülbelül 110 percig. A reak-  
ciólombikot azután vákuumban, léghűtéssel nagyon gyorsan (~30  
perc) hagyjuk szobahőmérséklet közelébe hűlni. A reakció az igé-  
nyelt oligomerből 24,4 g-ot ad barna, üvegszerű anyagként. Egy  
 $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) rezonanciát mutat ~63,2 ppm-nél  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}-$   
re (diészter) és ~59,4 ppm-nél  $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -ra (monoészter). A  
diészter csúcsmagasság aránya a monoészter csúcsmagasságához kö-  
rülbelül 8. ~51,5 ppm-nél és ~51,6 ppm-nél a szulfo-etoxi-cso-  
portokat ( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) képviselő rezonanciák szintén jelen vannak.  
Egy  $^1\text{H}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) rezonanciát mutat a tereftalát aromás hidro-  
géneket képviselő ~7,9 ppm-nél. A hidrolízis-gázkromatográfiás  
analízis azt jelzi, hogy a benne levő etilénгли-  
kol/propilénглиkol molarány 1,6:1. Az oldhatóságot úgy vizsgál-  
juk, hogy kis mennyiségű anyagot bemérünk egy kémcsőbe, 35 tö-  
meg%-os oldat készítéséhez elégséges desztillált vizet adunk  
hozzá és a kémcsövet erőteljesen rázzuk. Az anyag ilyen körülmé-  
nyek között gyorsan oldódik.

#### 11. példa:

2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát-nátriumsó, dime-  
til-tereftalát, 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát- nátri-  
umsó, glicerín, etilénглиkol és propilénглиkol [„3SE3 5PE/PT,  
1SEG, 2G (E/P=1,6)"] oligomer szintézise

7,0 g (0,030 mol) 2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát nátriumsót, 9,6 g (0,049 mol) dimetil-tereftalátot, 2,2 g (0,010 mol) 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát nátriumsót, 1,8 g (0,020 mol, Baker) glicerint, 6,1 g (0,100 mol, Baker) etilénглиkolt, 17,5 g (0,100 mol, Fischer) propilénглиkolt és 0,01 g (a teljes reakciótömeg 0,02%-a) titán(IV)-propoxidot, egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltéttel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) felszerelt, 250 ml-es háromnyakú gömblombikba teszünk. Ezt a keveréket 180°C-ra melegítjük és argon alatt egy éjszakán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, a reakcióedényből metanol kidesztillálására. Az anyagot átvisszük egy 250 ml-es, egynyakú gömblombikba és fokozatosan, körülbelül 20 perc alatt 240°C-ra melegítjük egy rövidutas desztilláló (Kugelrohr) berendezésben (Aldrich) körülbelül 0,39 kPa (3 mmHg) nyomáson, és ezen tartjuk körülbelül 1,5 órán át. A reakciólombikot azután vákuumban, léghűtéssel nagyon gyorsan (~30 perc) hagyjuk szobahőmérséklet közelébe hűlni. A reakció az igényelt oligomerből 18,1 g-ot ad barna, üvegszerű anyagként. Egy <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) rezonanciát mutat -C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(O)C-re (diészter) ~63,2 ppm-nél. Nem észlelhető rezonancia C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-ra (monoészter) ~59,4 ppm-nél, és a diészter csúcsnál legalább 12-szer kisebb. A szulfoetoxi-csoportot (-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na) képviselő rezonanciák, ~51,5 ppm-nél és ~51,6 ppm-nél, szintén jelen vannak. Egy <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) rezonanciát mutat a tereftalát aromás hidrogéneket képviselő ~7,9 ppm-nél. A hidrolízis-gázkromatográfiás analízis azt mutatja, hogy a benne levő etilénглиkol/propilénглиkol molarány 1,6:1.

Úgy találtuk, hogy a végső polimer tömegnek körülbelül 0,45 %-a glicerinnel. Az oldhatóságot úgy vizsgáljuk, hogy kis mennyiségű anyagot bemérünk egy kémcsőbe, 35 tömeg%-os oldat készítéséhez elegendő desztillált vizet adunk hozzá és a kémcsövet erőteljesen rázzuk. Az anyag ilyen körülmények között gyorsan oldódik.

### 12. példa:

**2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát nátriumsó, dimetil-tereftalát, 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát nátriumsó, glicerinnel, etilén-glikol és propilén-glikol [„2SE3 11PE/PT, 4SEG, 1G(E/P=1,42)“] oligomer szintézise**

2,7 g (0,011 mol, mint a 2. példában) 2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát nátriumsót, 12,0 g (0,062 mol, Aldrich) dimetil-tereftalátot, 5,0 g (0,022 mol, mint az 1. példában) 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát nátriumsót, 0,50 g (0,0055 mol, Baker) glicerint, 6,8 g (0,110 mol, Baker) etilén-glikolt, 8,5 g (0,112 mol, Baker) propilén-glikolt és 0,01 g (a teljes reakciótömeg 0,02%-a) titán(IV)-propoxidot, egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltéttel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) felszerelt, 250 ml-es háromnyakú gömblombikba tesszük. Ezt a keveréket 180°C-ra melegítjük és argon alatt egy éjszakán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, a reakcióedényből metanol kidesztillálására. Az anyagot átvisszük egy 500 ml-es, egynyakú gömblombikba és fokozatosan, körülbelül 20 perc alatt 240°C-ra melegítjük egy rövidutas desztilláló (Kugelrohr) berendezésben (Aldrich) körülbelül 65 Pa (0,5 mmHg) nyomáson, és ezen

tartjuk körülbelül 150 percig. A reakciólombikot azután vákuumban, léghűtéssel nagyon gyorsan (~30 perc) hagyjuk szobahőmérséklet közelébe hűlni. A reakció az igényelt oligomerből 16,7 g-ot ad barna, üvegszerű anyagként. Egy  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) rezonanciát mutat  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}-$ re (diészter) ~63,2 ppm-nél és  $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -ra (monoészter) ~59,4 ppm-nél. A diészter rezonancia csúcsmagasságának a monoészter rezonancia csúcsmagasságára vonatkozó arányát 6,1-nek mértük. A szulfo-etoxi-csoportot ( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) képviselő rezonanciák, ~51,5 ppm-nél és ~51,6 ppm-nél, szintén jelen vannak. Egy  $^1\text{H}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) rezonanciát mutat a tereftalát aromás hidrogéneket képviselő ~7,9 ppm-nél. A hidrolízis-gázkromatográfiás analízis azt mutatja, hogy a benne levő etilén-glikol/propilén-glikol molarány 1,42:1. Az oldhatóságot úgy vizsgáljuk, hogy kis mennyiségű anyagot bemérünk egy kémcsőbe, 35 tömeg%-os oldat készítéséhez elegendő desztillált vizet adunk hozzá és a kémcsövet erőteljesen rázzuk. Ez az anyag ilyen körülmények között gyorsan oldódik. Ennek az anyagnak ~9 g-os mintáját tovább melegítjük egy rövidutas desztilláló (Kugelrohr) berendezésben 240°C-on, körülbelül 65 Pa (0,5 mmHg) nyomáson, és ilyen körülmények között tartjuk körülbelül 80 percig. Egy  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) nem mutat észlelhető csúcsot a monoészterre ~59,4 ppm-nél. A diészter csúcs ~63,2 ppm-nél legalább 11-szer nagyobb, mint a monoészter csúcs. Ennek az anyagnak oldhatóságát az előzőek szerint vizsgáltuk, és megállapítottuk, hogy ilyen körülmények között gyorsan oldódik.

**13. példa:**

**2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát-nátriumsó, dimetil-tereftalát, 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát nátri-  
umsó, glicerín és etilén-glikol [„2SE3 5PET, 1SEG, 1G + 12 %  
hidrotróp (E/P~1,7)“] oligomer szintézise**

7,0 g (0,030 mol, mint a 2. példában) 2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát-nátriumsót, 14,4 g (0,074 mol, Aldrich) dimetil-tereftalátot, 3,3 g (0,015 mol, mint az 1. példában) 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát-nátriumsót, 1,4 g (0,015 mol, Baker) glicerint, 27,9 g (0,450 mol, Baker) etilén-glikolt, 1,0 g (a polimer 4 tömeg%-a, Ruetgers-Nease) toluolszulfonát nátriumsót, 1,0 g (a polimer 4 tömeg%-a, Ruetgers-Nease) kumolszulfonát-nátriumsót, 1,0 g (a polimer 4 tömeg%-a, Ruetgers-Nease) xilolszulfonát-nátriumsót és 0,01 g (a teljes reakciótömeg 0,02%-a) titán(IV)-propoxidot, egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltéttel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) felszerelt, 250 ml-es háromnyakú gömblombikba teszünk. Ezt a keveréket 180°C-ra melegítjük és argon alatt egy éjszakán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, a reakcióedényből metanol kidesztillálására. Az anyagot átvisszük egy 500 ml-es, egyenyakú gömblombikba és fokozatosan, körülbelül 20 perc alatt 240°C-ra melegítjük egy rövidutas desztilláló (Kugelrohr) berendezésben (Aldrich) körülbelül 65 pA (0,5 mmHg) nyomáson, és ezen tartjuk körülbelül 150 percig. A reakciólombikot azután vákuumban, lég-hűtéssel nagyon gyorsan (~30 perc) hagyjuk szobahőmérséklet közélébe hűlni. A reakció az igényelt oligomerből 22,4 g-ot ad bar-

na, opálos szilárd anyagként. Egy  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) rezonanciát mutat  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{re}$  (diészter)  $\sim 63,2$  ppm-nél és  $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -ra (monoészter)  $\sim 59,4$  ppm-nél. A diészter rezonancia csúcsmagasságának a monoészter rezonancia csúcsmagasságára vonatkozó arányát 15-nek mértük. A szulfo-etoxi-csoportokat ( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) képviselő rezonanciák,  $\sim 51,5$  ppm-nél és  $\sim 51,6$  ppm-nél, szintén jelen vannak. Egy  $^1\text{H}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) rezonanciát mutat a tereftalát aromás hidrogéneket képviselő  $\sim 7,9$  ppm-nél. Az oldhatóságot úgy vizsgáljuk, hogy kis mennyiségű anyagot bemérünk egy kémcsőbe, 35 tömeg%-os oldat készítéséhez elégséges desztillált vizet adunk hozzá és a kémcsövet erőteljesen rázzuk. Ez az anyag ilyen körülmények között gyorsan oldódik. Az oldat nagyon sűrű, és 3 órán belül majdnem gélesedik.

#### 14. példa:

**2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát nátriumsó, 2-{2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etoxi}-etánszulfonát-nátriumsó, dimetil-tereftalát, 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát-nátriumsó, glicerín, propilén-glikol és etilén-glikol [„SE<sub>3,5</sub> 5,5PE/PT, 2,5SEG, 0,5G (E/P~1,70)”] oligomer szintézise**

8,0 g (0,034 mol) 2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát-nátriumsót, 9,5 g (0,034 mol) 2-{2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etoxi}-etánszulfonát-nátriumsót, 36,2 g (0,186 mol) dimetil-tereftalátot, 18,8 g (0,085 mol) 2-(2,3-dihidroxi-propoxi)-etánszulfonát-nátriumsót, 1,6 g (0,017 mol, Baker) glicerint, 31,7 g (0,511 mol, Baker) etilén-glikolt, 39,6 g (0,520 mol, Baker) propilén-glikolt és 0,03 g (a teljes reakciótömeg 0,02%-a)

titán(IV)-propoxidot, egy mágneses keverővel, módosított Claisen-feltéttel, hűtővel (desztilláló készlet), hőmérővel és hőmérséklet szabályozóval (Therm-O-Watch™, I²R) felszerelt, 500 ml-es háromnyakú gömblombikba teszünk. Ezt a keveréket 180°C-ra melegítjük, és argon alatt egy éjszakán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, a reakcióedényből metanol kidesztillálására. Az anyag 35 g részét átvisszük egy 250 ml-es, egynyakú gömblombikba és fokozatosan, körülbelül 10 perc alatt 180°C-ra melegítjük egy rövidutas desztilláló (Kugelrohr) berendezésben (Aldrich) körülbelül 0,65 kPa (50 mmHg) nyomáson, és ezen tartjuk körülbelül 30 percig, utána pedig 230°C-ra emeljük a hőmérsékletet. A vákuumot azután körülbelül 0,13 kPa-ra (1 mmHg) csökkentjük, és a melegítést 230°C-on 2,5 óra hosszat folytatjuk. A reakciólombikot azután vákuumban, léghűtéssel nagyon gyorsan (~30 perc) hagyjuk szobahőmérséklet közelébe hűlni. A reakció az igényelt oligomerből 17,9 g-ot ad barna, üvegszerű anyagként. Egy  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) rezonanciát mutat  $-\text{C}(\text{O})\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}(\text{O})\text{C}$ -re (diészter) ~63,2 ppm-nél és  $\text{C}(\text{O})\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ -ra (monoészter) ~59,4 ppm-nél. A diészter rezonancia csúcsmagasságának a monoészter rezonancia csúcsmagasságára vonatkozó arányát 10-nek mértük. A szulfo-etoxi-csoportokat ( $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) képviselő rezonanciák, ~51,5 ppm-nél és ~51,6 ppm-nél, szintén jelen vannak. Egy  $^1\text{H}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) rezonanciát mutat a tereftalát aromás hidrogéneket képviselő ~7,9 ppm-nél. A hidrolízis-gázkromatográfiás analízis azt mutatja, hogy a benne levő etilén-glikol/propilén-glikol molarány 1,70:1. Az oldhatóságot úgy vizsgáljuk, hogy kis mennyiségű anyagot bemérünk egy kémcsőbe, 35 tömeg%-os oldat készítéséhez elégséges

desztillált vizet adunk hozzá és a kémcsövet erőteljesen rázzuk. Az anyag ilyen körülmények között gyorsan oldódik.

Megismételjük az előző eljárást azzal az eltéréssel, hogy 39,5 g (0,203 mol) dimetil-tereftalátot és 0,96 g (0,010 mol) glicerint alkalmazunk. A kívánt polimert 6 tereftalát/molekula elméleti átlaggal kapjuk meg.

#### 15-40. Példa:

A 15-40. példabeli oligomereket az előzőekben közölt eljárásokkal, a jelzett reagens mólok alkalmazásával állítjuk elő.

| <u>Példa száma</u> | <u>Cap (mólok)</u> | <u>Mólok T</u> | <u>Mólok EG</u> | <u>Mólok PG</u> | <u>Mólok G</u> | <u>Mólok SEG</u> | <u>Egyéb (Mólok)</u> |
|--------------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|----------------------|
| 15                 | SE3(2)             | 5              | 15              | 16              | 0              | 1,5              | 0                    |
| 16                 | SE4(2)             | 5              | 15              | 15,3            | 1              | 2                | 0                    |
| 17                 | SE3(2)             | 11             | 15              | 15,2            | 0              | 4                | 0                    |
| 18                 | SE3(2)             | 7              | 15              | 15,3            | 1              | 3                | 0                    |
| 19                 | SE3(2)             | 5              | 15              | 15,3            | 1              | 1                | TEG(1)               |
| 20                 | SE3(2)             | 5              | 15              | 15,3            | 1              | 1                | 0                    |
| 21                 | SE3(2)             | 5              | 15              | 16              | 0              | 1                | 0                    |
| 22                 | SE3(2)             | 5              | 15              | 16              | 0              | 2                | 0                    |
| 23                 | SE3(2)             | 5              | 15              | 15,3            | 2              | 1                | 0                    |
| 24                 | SE3(2)             | 6              | 15              | 15,3            | 1              | 2                | SI(1)                |
| 25                 | SE3(3)             | 5              | 10              | 10              | 2              | 1                | 0                    |
| 26*                | SE2(2)             | 5              | 15              | 15,3            | 1              | 1                | 0                    |
| 27                 | SCE6(2)            | 5              | 15              | 15,1            | 1              | 2                | 0                    |
| 28                 | SE3(2)             | 11             | 20              | 20,4            | 0              | 5                | 0                    |
| 29                 | SPE3(2)            | 5              | 15              | 15,3            | 1              | 1                | 0                    |
| 30                 | SCE4,5(2)          | 5              | 15              | 15,3            | 1              | 2                | 0                    |

|      |             |   |     |      |     |     |           |
|------|-------------|---|-----|------|-----|-----|-----------|
| 31   | SE3 (2)     | 4 | 15  | 15,3 | 0   | 1   | TG (0,11) |
| 32** | SE2 (3)     | 3 | 8   | 7    | 1   | 0   | 0         |
| 33*  | SE2 (3)     | 3 | 7,9 | 7    | 3   | 0   | 0         |
| 34*  | SE2 (3)     | 3 | 7,8 | 6,9  | 0   | 0   | GE1 (1)   |
| 35** | SE2 (3)     | 3 | 9   | 8    | 0   | 0   | BT (1)    |
| 36*  | SE2 (3)     | 3 | 7,8 | 6,9  | 0   | 0   | GE2 (1)   |
| 37*  | SE2 (3)     | 3 | 9   | 8    | 0   | 0   | THME (1)  |
| 38   | SE3,5 (2) # | 5 | 15  | 16   | 0,3 | 2,5 | 0         |
| 39   | SE3 (1) SE  | 5 | 15  | 16   | 0,3 | 2,5 | 0         |
|      | 4 (1) ##    |   |     |      |     |     |           |
| 40   | SE3 (3)     | 5 | 15  | 16   | 2   | 1   | 0         |

\* 12 % STS adalékanyagot tartalmaz.

\*\* 12 % LAS adalékanyagot tartalmaz.

# SE3,5 közvetlenül 1:1 dietilénglikol:trietylénglikol aránnyal izetionáttal szintetizált.

## SE3 és SE4 külön szintetizált, és a polimerizációs reakcióhoz 1:1 arányban adagoljuk.

### Vizsgálati eljárás

A találmány szerinti szennylazító szerek „teljességi index”-ének meghatározására a következő eljárást alkalmazhatjuk:

1. A szennylazítószert olvadékként jól összekeverjük a reprezentatív mintavétel biztosítására, és az olvadáspont feletti hőmérsékletről gyorsan lehűtjük, jól az üvegesedési hőmérséklet alá, például 45°C-ra vagy alacsonyabb hőmérsékletre.
2. A szennylazítószer tömegből egy szilárd mintát veszünk.
3. A szennylazítószerből 1 térfogat% tetrametil-szilánt

(Aldrich Chemical Co.) tartalmazó 10 %-os (metil-szulf-oxid)- $d_6$  oldatot készítünk. A szennylazítószer lényegében teljes feloldódásának eléréséhez, ha szükséges 90-100°C-ra melegítjük.

4. Az oldatot egy 180X5 mm NMR csőbe tesszük. (Wilma Scientific Glass, 507-pp-7 Royal Imperial, vékony falú, 5 mm NMR mintacsövek, 8".)
5. A  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumot a következő körülmények között nyerjük:
  - a. General Electric QE-300 NMR műszer
  - b. mintahőmérséklet = 25°C
  - c. egy impulzus szekvencia
  - d. impulzus szélesség = 6,00 mikromásodperc (ms)  
= 30 fok
  - e. akvizíciós idő = 819,20 ms
  - f. recirkulációs idő = 1,00 másodperc (s)
  - g. akvizíciók száma = 5000
  - h. adat mennyiség = 32768
  - i. vonal szélesítés = 3,00 Hz
  - j. forgási sebesség = 13 fordulat/perc
  - k. észlelés:  
frekvencia = 75.480824 Mhz  
spektrum szélesség = 20000 Hz  
erősítés = 60\*8
  - l. kioldó (decoupler):  
standard szélességű sáv, 64 moduláció
  - m. ábrázolási skála:

510,64 Hz/cm

6,7652 ppm/cm

225,00-tól -4,99 ppm-ig

6. A 63,0-63,8 ppm területen („a 63. csúcs”-nak hívjuk, és az etilén-glikol-diészterekkel társul) legnagyobb rezonancia magasságot mérjük. (Ezt az előírt körülmények között gyakran egyetlen csúcsként figyeljük meg, de rossz felbontású multipletként is megjelenhet.)
7. Az 58,9 ppm-nél megfigyelt rezonancia magasságot („a 60. csúcs”-nak hívjuk, és az etilén-glikol-monoészterekkel társul) mérjük. (Amennyiben ez elég nagy ahhoz, hogy megkülönböztessük az alapvonalától, az előírt körülmények között rendszeren egyetlen csúcsnak látszik.)
8. A „teljességi index”-et a „63 csúcs” magasságának a „60 csúcs”-hoz viszonyított arányaként számítjuk.

**A találmány szerinti észterek szenny-lazító szerekként való alkalmazása**

A találmány szerinti észterek különösen olyan szenny-lazító szerekként alkalmazhatók, amelyek a mosásban kompatibilisek hagyományos mosószer alkotórészekkel, például a szemcsés vagy folyékony mosószerekben találhatókkal. Az észterek ezenkívül alkalmazhatók a lényeges szenny-lazító szereket és adott esetben alkalmazható mosószer alkotórészeket tartalmazó mosodai adalékanyag vagy előkezelő készítményekben. A találmány szerinti szenny-lazító szerek a mosószernak jellemzően legalább körülbelül 0,01 tömeg%-át, előnyösen körülbelül 0,1-10 tömeg%-át, legelőnyösebben körülbelül 0,1-3,0 tömeg%-át alkotják.

**Tisztító hatású felületaktív anyagok.**

A találmány szerinti, készre formált mosószer készítményekbe tisztító hatású felületaktív anyagokat legalább 1 tömeg%, előnyösen körülbelül 1-99 tömeg% mennyiségben teszünk az alkalmazott sajátos felületaktív anyagoktól és az igényelt hatásoktól függően. Egy nagyon előnyös megvalósításban a készítmény körülbelül 5-80 tömeg% tisztító hatású felületaktív anyagot tartalmaz.

A tisztító hatású felületaktív anyag nemionos, anionos, amfolit, ikerionos vagy kationos lehet. Ezeknek a felületaktív anyagok keverékeit is alkalmazhatjuk. Az előnyös mosószer készítmények anionos tisztító hatású felületaktív anyagokat tartalmaznak vagy anionos felületaktív anyagoknak más felületaktív anyagokkal, különösen nemionos felületaktív anyagokkal alkotott keverékeit tartalmazzák.

A találmányban alkalmazható felületaktív anyagok nem korlátozó példái a hagyományos 11-18 szénatomos alkil-benzolszulfonátok és a primer, szekunder és random alkil-szulfátok, a 10-18 szénatomos alkil-alkoxi-szulfátok, a 10-18 szénatomos alkil-poliglükózidok és az ezeknek megfelelő szulfatált poliglükózidok, a 12-18 szénatomos  $\alpha$ -szulfonált zsírsav-észterek, a 12-18 szénatomos alkil- és alkil-fenol-alkoxilátok (különösen az etoxilátok és kevert etoxi/propoxi), a 12-18 szénatomos betainok és szulfo-betainok („szultainok”), a 10-18 szénatomos amin-oxidok és hasonlóak. Más, hagyományosan alkalmazható felületaktív anyagokat standard szövegekben sorolnak fel.

A találmány szerinti mosószer készítményekben különösen al-

kalmazható nemionos felületaktív anyagok egy csoportját etilén-oxidnak egy hidrofób csoporttal képzett kondenzációs termékei alkotják, amelyek egy 5-17, előnyösen 6-14, még előnyösebben 7-12 tartományban levő átlagos hidrofil-lipofil egyensúlyú (HLB) felületaktív anyagot biztosítanak. A hidrofób (lipofil) csoport alifás vagy aromás természetű lehet. A bármilyen jellemző hidrofób csoporttal kondenzálódó polioxietilén-csoport hosszát gyorsan beállíthatjuk a hidrofil és lipofil elemek közötti kívánt fokú egyensúllyal rendelkező, vízben oldható vegyület nyeréséhez.

Ilyen típusú, különösen előnyös nemionos felületaktív anyagok a mólonként 3-8 mól etilén-oxidot tartalmazó 9-15 szénatomos primer alkoholok-etoxilátok, különösen a mólonként 6-8 mól etilén-oxidot tartalmazó 14-15 szénatomos primer alkoholok, az alkohol mólonként 3-5 mól etilén-oxidot tartalmazó 12-15 szénatomos alkoholok és ezek keverékei.

Egy másik megfelelő nemionos felületaktív anyagcsoport



általános képletű polihidroxi-zsírsav-amidokat tartalmaz, — amely képletben

$R^1$  jelentése hidrogénatom, 1-8 szénatomos szénhidrogén-, 2-hidroxietil-, 2-hidroxipropilcsoport vagy ezek egy keveréke, előnyösen 1-4 szénatomos alkil-, még előnyösebben 1 vagy 2 szénatomos alkil-, legelőnyösebben 1 szénatomos alkil- (azaz metil-) csoport; és

$R^2$  jelentése 5-32 szénatomos szénhidrogén-, előnyösen egyenes láncú 7-19 szénatomos alkil- vagy alkenil-, még előnyösebben

egyenes láncú 9-17 szénatomos alkil- vagy alkenil-, legelőnyösebben egyenes láncú 11-19 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport vagy ezek keveréke; és

Z jelentése egy, közvetlenül a lánchoz csatolva legalább 2 (glicerin-aldehid esetében) vagy legalább 3 (egyéb redukáló cukrok esetében) hidroxicsoporthoz tartozó lineáris szénhidrogén láncsal rendelkező polihidroxi-szénhidrogéncsoport vagy annak egy alkoxilezett (előnyösen etoxilezett vagy propoxilezett) származéka. Z előnyösen egy redukáló cukorból származik egy redukatív aminézési reakcióban; még előnyösebben Z jelentése egy glicetil csoport.

Megfelelő redukáló cukrok a glükóz, fruktóz, maltóz, laktóz, galaktóz, mannóz és xilóz, valamint a glicerinaldehid. Nyersanyagként nagy dextróz tartalmú kukoricaszirupot, nagy fruktóz tartalmú kukoricaszirupot és nagy maltóz tartalmú kukoricaszirupot, valamint az előzőekben felsorolt egyedi cukrokat hasznosíthatjuk. Z csoportot előnyösen a  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}-(\text{CH}_2\text{OH})$ ,  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$  általános képletű csoportok közül választjuk ki, amely képletekben

n értéke 1-5 közötti egész szám, azokat is beleértve; és

R' jelentése hidrogénatom vagy egy gyűrűs mono- vagy poliszacharid és azok alkoxilezett származékai.

A legelőnyösebbek azok a glicitilek, amelyekben n értéke 4, különösen a  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$  képletű.

Az (I) képletben R<sup>1</sup> jelentése például N-metil-, N-etil-, N-propil-, N-izopropil-, N-butil-, N-izobutil-, N-2-hidroxi-etil-

vagy N-2-hidroxi-propilcsoport lehet. A legnagyobb habzáshoz  $R^1$  jelentése előnyösen metil- vagy hidroxi-alkilcsoport. Amennyiben kisebb habzás kívánatos,  $R^1$  jelentése előnyösen 2-8 szénatomos alkil-, különösen propil-, izopropil-, butil-, izobutil-, pentil-, hexil- és 2-etil-hexilcsoport lehet.

$R^2$ -CO-N< lehet például kókamid, szteramid, oleamid, lauramid, mirisztamid, kaprikamid, palmitamid, tallow-amid, stb.

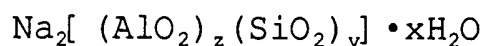
### **Tisztító hatású szennylebegtetők**

A találmány szerinti mosószer készítmények előnyös, adott esetben alkalmazható komponensként szervetlen vagy szerves, tisztító hatású szennylebegtetőket tartalmaznak az ásványi keménység szabályozására. Amennyiben alkalmazzuk, ezek a szennylebegtetők, amely jellemzően a készítmény tömegére legalább 1 tömeg%, előnyösen körülbelül 5-80 tömeg%, mennyiségben vannak jelen.

A szervetlen szennylebegtetők közé tartoznak a polifoszfátok alkálifém-, ammónium- és alkanol-ammóniumsói, (például a tri-polifoszfátok, pirofoszfátok és üvegszerű polimer metafoszfátok), foszfonátok, fitinsav, szilikátok, karbonátok (beleértve a dikarbonátokat és szeszkvikarbonátokat), szulfátok és alumínium-szilikátok, de nem korlátozódnak ezekre. Néhány helyen azonban nem foszfát szennylebegtetőket igényelnek.

Szilikát szennylebegtetők például az alkálifém-szilikátok, különösen az 1,6:1 - 3,2:1 közötti tartományban levő  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  arányúak és a rétegelt szilikátok, például az U.S.P. 4 664 839 számú (H. P. Rieck) szabadalmi iratban közölt, Hoechst-től „SKS” márkanéven kapható rétegelt nátrium-szilikátok; az SKS-6 egy különösen előnyös rétegelt szilikát szennylebegtető.

A találmányban különösen az alumínium-szilikát szennylebegtetőket alkalmazhatjuk. Az előnyös alumínium-szilikátok zeolitok szennylebegtetők



általános képletűek, -

amely képletben

z és y értéke egész szám, legalább 6; z-nek y-ra vonatkoztatott

moláris aránya 1,0-0,5 közötti; és

x értéke körülbelül 15-264 közötti egész szám.

Az alkalmazható alumínium-szilikát ioncserélő anyagok a kereskedelemben kaphatók. Ezek az alumínium-szilikátok kristályos vagy amorf szerkezetűek, és természetesen előforduló alumínium-szilikátok vagy szintetikus származékok lehetnek. Az alumínium-szilikát ioncserélő anyagok előállításai eljárásait az U.S.P. 3 985 669 számú (Krummel et al.) és U.S.P. 4 605 509 számú (Corkill et al.) szabadalmi iratokban közlik. A találmányban alkalmazható előnyös, kristályos alumínium-szilikát ioncserélő anyagok Zeolite A, Zeolite P (B), (beleértve az EPO 384 070 számú szabadalmi iratban közöltek) és Zeolite X jelzés alatt kaphatók. Az alumínium-szilikát részecske mérete átmérőben körülbelül 0,1-10  $\mu$ .

A találmány céljaira megfelelő szerves, tisztító hatású szennylebegtetők a polikarboxilát vegyületek széles választéka, például éter-polikarboxilátok, beleértve az oxi-diszuklcinátot, ahogyan az U.S.P. 3 128 287 számú (Berg) és U.S.P. 3 635 830 számú (Lamberti et al.) szabadalmi iratokban közlik. Lásd szintén az U.S.P. 4 663 071 számú (Bush et al.) szabadalmi iratok

„TMS/TDS” szennylebegtetőit.

Egyéb alkalmazható tisztító hatású szennylebegtetők az éter-hidroxi-polikarboxilátok, maleinanhidrid kopolimerjei etilénnel vagy vinil-metil-éterrel, 1,3,5-trihidroxi-benzol-2,4,6-triszulfonsav és (karboxi-metil)-oxi-borostyánkősav, poliecetsavak, például etilén-diamin-tetraecetsav és nitrilo-ecetsav különböző alkálifém-, ammónium- és szubsztituált ammóniumsói, valamint polikarboxilátok, például mellitsav, borostyánkősav, oxi-diborostyánkősav, polimaleinsav, benzol-1,3,5-trikarbonsav, (karboxi-metil)-oxi-borostyánkősav és ezek oldható sói.

A szemcsés készítményekben alkalmazható előnyös, különösen zeolittal és/vagy rétegelt szilikát szennylebegtetőkkel kombináltan alkalmazható polikarboxilát szennylebegtetők a citrát szennylebegtetők, például citromsav és oldható sói (különösen a nátriumsó).

A találmány szerinti mosószer készítményekben szintén megfelelőek az U.S.P. 4 566 984 számú (Bush) szabadalmi iratban közölt 3,3-dikarboxi-4-oxa-1,6-hexándioátok és rokonvegyületeik.

Azokban a helyzetekben, ahol foszfor alapú szennylebegtetőket alkalmazhatunk, és különösen a kézi mosási műveleteknél alkalmazott formadarabok előállításánál, különböző alkálifém-foszfátokat, például a jól ismert nátrium-tripolifoszfátokat, nátrium-pirofoszfátot és nátrium-ortofoszfátot alkalmazhatjuk. Foszfónát szennylebegtetőket, például etán-1-hidroxi-1,1-difoszfónátot és egyéb ismert foszfónátokat szintén alkalmazhatunk (lásd például U.S.P. 3 159 581; 3 213 030; 3 422 0212; 3 400 148 és 3 422 137 számú szabadalmi iratokat).

**Adott esetben alkalmazható tisztító hatású adalékanyagok**

A találmányban alkalmazott hagyományos mosószer alkotórészeket előnyös megvalósításként jellemző mosószer készítmény komponensek, például tisztító hatású felületaktív anyagok és tisztító hatású szennylebegtetők közül választhatjuk ki. A mosószer alkotórészek adott esetben egy vagy több egyéb tisztító hatású adalékanyagot vagy egyéb anyagokat tartalmazhatnak a tisztítási teljesítmény fokozására, a tisztítandó szubsztrát kezelésére vagy a mosószer készítmény esztétikai megjelenésének javítására. A mosószer készítmények szokásos tisztító hatású adalékanyagai közé tartoznak az U.S.P. 3 936 537 számú (Baskerville et al.) szabadalmi iratban közölt alkotórészek. A találmány szerinti mosószer készítményekbe, a szakterületen hagyományosan megállapított alkalmazásai mennyiségükben (általában 0-körülbelül 20 %-a, előnyösen körülbelül 0,5-10 %-a a mosószer alkotórészeknek) beletelhető adalékanyagok az enzimek, különösen proteázok, lipázok és cellulázok, színezék szemcsék, habfokozó szerek, habzást csökkentő szerek, elfénytelenedés és/vagy korrózió ellenes szerek, szennyeződést szuszpendáló szerek, festékek, töltőanyagok, optikai színélénkítő szerek, csíraölő szerek, lúgosság források, hidrotrópok, antioxidánsok, enzim stabilizáló szerek, illatanyagok, oldószerek, oldhatóságot elősegítő szerek, agyag szennyeződést eltávolító/újra lerakódás elleni szerek, polimer diszpergálószer, festék átvitelt gátló szerek, beleértve az N-oxidokat, például poli(vinil-pirrolidon)-t és N-(vinil-imidazol) és N-(vinil-pirrolidon) kopolimerjeit, kezelési segédanyagokat, kelmelágyító szereket, sztatikus szabályozó szereket, stb.

### Fehérítőszerek

A találmány szerinti mosószer készítmények adott esetben egy vagy több hagyományos fehérítőszert, aktivátort vagy stabilizátort, különösen peroxisavakat tartalmazhatnak, amelyek nem reagálnak a találmány szerinti szennylazítószer készítményekkel. Általában a gyártó biztosítja, hogy az alkalmazott fehérítő vegyület a mosószer készítménnyel kompatibilis legyen. Erre a célra hagyományos vizsgálatokat, például a fehérítő aktivitási vizsgálatok tárolásnál különálló vagy készre formázott alkotórészeknél, alkalmazhatunk.

A peroxisav előre formált peroxisav vagy szerves persó (például nátrium-perborát vagy nátrium-perkarbonát) és egy szerves peroxisav prekursor – amely peroxisavvá konvertálódik, amikor a persó és prekursor keveréket vízben oldjuk – kombinációja lehet. A szerves peroxisav prekursorokat a technika állásában gyakran fehérítő aktivátorokként említik.

Megfelelő szerves peroxisavakat közölnek például az

U.S.P. 4 374 0 35 számú (Bossu); U.S.P. 4 681 592 számú (Hardy et al.); U.S.P. 4 634 551 számú (Burns et al.); U.S.P. 4 686 063 számú (burns); U.S.P. 4 606 838 számú (Burns); és U.S.P. 4 671 891 számú (Hartman) szabadalmi iratokban. Mosodai fehérítőkhöz megfelelő, ezért perborát fehérítőket és aktivátorokat tartalmazó, készítményeket közölnek például az U.S.P. 4 412 934 számú (Chubg és Spadini); U.S.P. 4 536 314 számú (Hardy et al.); U.S.P. 4 681 695 számú (Divo); és U.S.P. 4 539 130 számú (Thompson et al.) szabadalmi iratokban.

A találmányban alkalmazható előnyös peroxisavak sajátos pél-

dái a diperoxi-dodekándion (DPDA), peroxi-borostyánkősav-nonil-amid (NAPSA), peroxi-adipinsav-nonil-amid (NAPPAA) és decil-diperoxi-borostyánkősav (DDPSA). A peroxisavat előnyösen oldható szemcseként, az előzőekben idézett U.S.P. 4 374 035 számú szabadalmi iratban közölt eljárással tesszük bele. Egy előnyös fehérítő szemcse 1-50 tömeg% exoterm folyamatot szabályozó szert (például bórsavat;; 1-25 tömeg% peroxisavval kompatibilis felületaktív anyagot (például C13LAS-t); 0,1-10 tömeg%, egy vagy több kelátképző stabilizálószer (például nátrium-pirofoszfátokat); és 10-70 tömeg% vízben oldható kezelő sót (például nátrium-szulfátot) tartalmaz.

A peroxisav fehérítőt olyan mennyiségben alkalmazzuk, amely a készítmény tömegére körülbelül 0,1-10 %, előnyösen körülbelül 0,5-5 % és legelőnyösebben körülbelül 1-4 % rendelkezésre álló oxigénmennyiséget (AvO) biztosít.

Jellemző, például 65 liter 16-60°C hőmérsékletű vizet tartalmazó mosófolyadékban alkalmazott találmány szerinti készítmény egységnyi adagjára a peroxisav fehérítő hatékony mennyiségei körülbelül 1-150 ppm, még előnyösebben körülbelül 2-20 ppm rendelkezésre álló oxigénmennyiséget (AvO) biztosítanak. A mosófolyadék hatékony peroxisavas fehérítéshez 7-11, előnyösen 7,5-10,5 pH értékű is lehet. Lásd az U.S.P. 4 374 035 számú szabadalmi irat 6. hasábjának 1-10. sorait.

A készítmény alternatív módon egy megfelelő szerves prekurzort tartalmazhat, amely az előző peroxisavak egyikét fejleszti, ha alkálikus hidrogén-peroxiddal reagáltatjuk vizes közegben. A hidrogén-peroxid forrás egy szervetlen peroxigén-ve-

gyület lehet, amely vizes oldatban hidrogén-peroxidot fejlesztve oldódik, például nátrium-perborát (monohidrát és tetrahydrát) és nátrium-perkarbonát.

A találmány szerinti készítményen belül a peroxigénes fehérítő mennyisége körülbelül 0,1-95 % és előnyösen körülbelül 1-60 %. Amennyiben a találmány szerinti fehérítő készítmények készre formált mosószer készítmények is, a peroxigénes fehérítő mennyisége előnyösen körülbelül 1-20 %.

A találmány szerinti készítményen belül a fehérítő aktivátor mennyisége körülbelül 0,1-60 % és előnyösen körülbelül 0,5-40 %. Amennyiben a találmány szerinti fehérítő készítmények készre formált mosószer készítmények is, a fehérítő aktivátor mennyisége előnyösen körülbelül 0,5-20 %.

Itt a peroxisav és a szennylazító észterek előnyösen körülbelül 4:1 és 1:30 közötti, még előnyösebben körülbelül 2:1 és 1:15 közötti és legelőnyösebben körülbelül 1:1 és 1:7,5 közötti peroxisav által biztosított rendelkezésre álló oxigén/szennylazító észter tömegarányban vannak jelen. A keveréket egy készre formált, önmagában megálló termékbe tehetjük bele vagy egy mosodai mosószerrel kombináltan adalékanyagként alkalmazva formálhatjuk.

### **Enzimek**

A találmány szerinti mosószer készítmények adott esetben egy vagy több hagyományos enzimet tartalmazhatnak, amelyek nem reagálnak a találmány szerinti szennylazító készítményekkel. A találmány szerinti mosószer készítményekbe enzimeket egy sor célra beletehetünk, beleértve a fehérje alapú, szénhidrát alapú vagy

triglicerid alapú foltok eltávolítását felületekről, például textilekről vagy edényekről, szivárgó festék átvitelének megakadályozására, például mosásnál és kelme helyreállításra. Megfelelő enzimek a proteázok, amilázok, lipások, cellulázok, peroxidázok és ezek bármilyen eredetű, például növényi, állati, bakteriális, gomba és élesztő eredetű keverékei. Az előnyös szelekciókat befolyásoló tényezők például pH aktivitási és/vagy stabilitási optimumok, hőstabilitás és aktivitás az aktív mosószerekhez és hasonlók. Ebben a vonatkozásban a bakteriális és gomba enzimek előnyösek, például a bakteriális amilázok és proteázok és a gomba cellulázok.

„Tisztító hatású enzim”, ahogyan a leírásban alkalmazzuk, bármilyen, a mosásnál, kemény felület tisztításánál vagy személyi tisztító hatású ápolószereknél tisztító, folteltávolító vagy másként előnyös hatású enzimet jelent. Előnyös tisztító hatású enzimek a hidrolázok, például proteázok, amilázok és lipázok. Mosási célokra előnyös enzimek közé tartoznak a proteázok, cellulázok, lipázok és peroxidázok, de nem korlátozódnak ezekre. Automatikus mosogatási célokra nagyon előnyösek az amilázok és/vagy proteázok, beleértve mind a jelenleg kereskedelemben kapható típusokat, mind a javított típusokat, amelyek egy maradék fehérítő inaktiválódási érzékenységgel rendelkeznek az egyre több, fehérítővel kompatibilis, egymást követő javítás ellenére.

A mosószer vagy mosószer adalék készítményekbe enzimeket rendszeren egy „tisztító hatékonyságú mennyiség” biztosításához kielégítő mennyiségben teszünk. A „tisztító hatékonyságú mennyiség” kifejezés bármilyen mennyiséget jelenthet, amely képes a

szubsztráton, például kelméken, edényeken és hasonlókon tisztító, felteltávolító, szennylazító, fehéritő, szagtalanító vagy frissességet javító hatást kiváltani. A jelenlegi kereskedelmi készítményeknél gyakorlatilag a jellemző mennyiségek legfeljebb körülbelül 5 mg, még jellemzőbben 0,01-3 mg aktív enzim/g mosószer készítmény. Másként kifejezve, a találmány szerinti készítmények jellemzően egy kereskedelmi enzimkészítményből jellemzően 0,001-5 tömeg%-ot, előnyösen 0,01-1 tömeg%-ot tartalmaznak. Az ilyen kereskedelmi készítményekben a proteáz enzimek rendszerint 0,005-0,1 Anson egység (AU) aktivitás/g készítmény biztosításához szükséges mennyiségekben vannak jelen. Bizonyos mosószerekhez, például az automatikus mosogatásnál, kívánatos lehet a kereskedelmi készítmény aktív enzim tartalmának növelése a nem katalitikusan aktív anyagok összes mennyiségének minimálisra csökkentése céljából, és ezáltal javítva a foltosság/filmképzés vagy egyéb végeredményeket. A nagyon koncentrált mosószer készítményeknél is kívánatosak lehetnek a nagy aktivitási szintek.

Proteázok megfelelő példái a szubtilizinek, amelyeket *B. subtilis* és *B. licheniformis* jellemző törzseiből nyerünk. Egy megfelelő, a 8-12 pH érték tartományban maximális aktivitású proteázt *Bacillus* egy törzséből nyerünk, és a dániai Novo Industries A/G, ezentúl „Novo”, ESPERASE®-ként árusítja. Ennek az enzimnek előállítását és analóg enzimeket a GB 1 243 784 (Novo) szabadalmi iratban közölnek. Egyéb megfelelő proteázok az ALCALASE® és SAVINASE® a Novo-tól és MAXATASE® a hollandiai International Bio-Synthetics, Inc.-től, valamint a Protease A, ahogyan az EP 130 756 A számú (1985. január 9) szabadalmi iratban

közlik, és a Protease B, ahogyan az EP 303 761 A (1987. április 28.) és EP 130 756 A számú (1985. január 9) szabadalmi iratokban közlik. Lásd szintén a WO 9318140 A (Novo) közzétételi számú szabadalmi iratban közölt, *Bacillus* sp. NCIMB 40338-ból nyert nagy pH értékű proteázt. A WO 9203529 A közzétételi számú (Novo) szabadalmi iratban proteázt, egy vagy több egyéb enzimet és egy reverzibilis proteáz inhibitor tartalmazó enzimes mosószereket közölnek. Egyéb előnyös proteázok közé tartoznak a WO 9510591 A közzétételi számú (Procter & Gamble) szabadalmi iratbeliek. Szükség esetén rendelkezésre áll egy csökkentett adszorpciójú és megnövelt hidrolízisű proteáz, ahogyan a WO 9507791 közzétételi számú (Procter & Gamble) szabadalmi iratban közlik. A találmány szerinti mosószerekhez megfelelő rekombinációs tripszinszerű proteázt közölnek a WO 9425583 számú (Novo) szabadalmi iratban.

Részletesebben, egy „Protease D”-nek nevezett, különösen előnyös proteáz, egy, a természetben nem található aminosav szekvenciával rendelkező karbonil-hidroláz, amely egy prekursor karbonil-hidrolázból származik, az illető karbonil-hidrolázban a +76 hellyel ekvivalens helyen levő aminosav maradékok sokaságát egy eltérő aminosavval szubsztituálva, előnyösen kombináltan is egy vagy több, aminosav maradék hellyel, amelyek ekvivalensek a *Bacillus amyloliquefaciens subtilis* számlálás szerint a +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265 és/vagy +274 csoportból kiválasztott hellyel, ahogyan A. Baeck és munkatársai a „Proteáztartalmú tisztító készítmények” című, 08/322 676 sorozatszámú és C. Ghosh és munka-

társai a „Proteáz enzimeket tartalmazó fehérítő készítmények” című, 08/322 677 sorozatszámú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésekben közlik.

A találmányban, különösen gépi mosogatási célokra megfelelő, de nem arra korlátozott amilázok közé tartoznak például a GB 1 296 839 számú (Novo) szabadalmi iratban közölt  $\alpha$ -amilázok; RAPIDASE®, International Bio-Synthetics, Inc. és TERMAMYL®, Novo. Különösen alkalmazható a FUNGAMYL® a Novo-tól. Ismert az enzimek jobb stabilitáshoz, például oxidatív stabilitáshoz való használhatósága. Lásd például a J. Biological Chem., 260. kötet 11. szám. 6518-6521 oldalait (1985. június). A találmány szerinti készítmények bizonyos előnyös megvalósításai mosószerekben, például automatikus mosogatószer-féleségekben jobb stabilitású, különösen az 1993-ban kereskedelmi forgalomban levő TERMAMYL® referenciapontja ellenében mért, jobb oxidatív stabilitású amilázokat hasznosíthatnak. Ezek a találmányban előnyös amilázok osztoznak a „magnövelt stabilitási” tulajdonságon, minimálisan mérhető javulással egy vagy több oxidatív stabilitásban, például hidrogén-peroxid/tetraacetil-etilén-diaminhoz pufferolt oldatban, 9-10 pH értéknél; hőstabilitásban, például közönséges mosási hőmérsékleteken, például 60°C-on; vagy alkálikus stabilitásban, például körülbelül 8-11 pH értéknél, az előzőekben azonosított amiláz referencia ponttal szemben. A stabilitást a szakterületen közölt bármilyen technikai próba alkalmazásával mérhetjük. Lásd például a WO 9402597 közzétételi számú szabadalmi iratban közölt hivatkozásokat. Magnövelt stabilitású amilázokat a Novo-tól vagy a Genencor International-tól kaphatunk. A talál-

mányban nagyon előnyös amilázok egy csoportja azzal a közös vonással rendelkezik, hogy egy vagy több *Bacillus* amilázból, különösen *Bacillus*  $\alpha$ -amilázból, hely-irányításos mutagenézis alkalmazásával származnak, tekintet nélkül arra, hogy a közvetlen prekursor egy, kettő vagy több amiláz törzs-e. A megnövelt oxidatív stabilitású amilázok az előzőekben azonosított referencia amilázzal szemben különösen a fehérítésnél alkalmazhatók előnyösen, még előnyösebben az oxigénes fehérítésnél, megkülönböztetésként a találmány szerinti klóros fehérítő készítményektől. Ilyen előnyös amilázok (a) egy, a leírásban az előzőekben hivatkozásként tekintett WO 9402597 számú (Novo) szabadalmi irat szerinti amiláz, ahogyan a következőkben egy olyan mutánssal szemléltetjük, amelyen alanin vagy treonin, előnyösen treonin alkalmazásával, a TERMAMYL®-ként ismert *B. licheniformis*  $\alpha$ -amiláz 197 helyén vagy egy hasonló szülősejt, például *B. amylo-liquefaciens*, *B. subtilis* vagy *B. stearothermophilus* homológ helyi variánsán elhelyezkedő metionin csoportot szubsztituáltuk; (b) megnövelt stabilitású amilázok, ahogyan a Genencor International az „Oxidatíván ellenálló  $\alpha$ -amilázok” című dolgozatban, a 207. American Chemical Society National Meeting-en, 1994. március 13-17, C. Mitchinson által bemutatta. Ebben a dolgozatban megjegyezték, hogy a gépi mosogatószeres inaktiválják az  $\alpha$ -amilázokat, azonban a Genecor javított oxidatív stabilitású amilázokat állított elő *B. licheniformis* NCIB8061-ből. A metionint (Met) azonosították a legvalószínűbben módosítandó csoportként. Met-et szubsztituálták – egy időben egyet – a 8, 15, 197, 256, 304, 366 és 4388 helyen, ami specifikus mutánsok-

hoz vezetett, különösen az M197L és M197T fontos, a legstabilabban kifejezett variáns az M197T. A stabilitást CASCADE®-ban és SUNLICHT®-ban mérjük; (c) a találmányban különösen előnyös amilázok, amelyek a közvetlen szülősejtben további módosítással rendelkeznek, ahogyan a WO 9510602 A számú szabadalmi iratban közlik, és a bejelentő Novo-tól DURAMYL®-ként kapható. Egyéb, különösen előnyös megnövelt oxidatív stabilitású amilázok, amelyeket a WO 9418314 számú (Genencor International) és WO 9402597 számú (Novo) szabadalmi iratokban közölnek. Bármilyen egyéb megnövelt oxidatív stabilitású, például a rendelkezésre álló amilázok ismert kiméra, hibrid vagy egyszerű mutáns szülő formáiból, helyi irányítású mutagenézissel származó amilázt alkalmazhatunk. Egyéb előnyös enzim módosulatok rendelkezésre állnak. Lásd a WO 9509909 A számú szabadalmi iratot (Novo).

A találmányban előnyös cellulázok mind bakteriális, mind gomba típusúak, előnyösen 5 és 9,5 közötti pH érték optimummal rendelkeznek. Az U.S.P. 4 435 307 számú (Barbesgoard et al.) szabadalmi irat megfelelő gomba cellulázokat *Humicola insolens*-ből vagy *Humicola* DSM1800 törzsből vagy az *Aeromonas* nemzetséghez tartozó celluláz 212-t termelő gombából, és egy tengeri gerinctelen, *Dollabella Auricula* Solander máj hasnyálmirigyéből extrahált cellulázt közöl. Megfelelő cellulázokat közölnek a GB-A-2 075 028; GB-A-2 095 275 és DE-OS-2 247 832 számú szabadalmi iratokban is. Szintén lásd a WO 9117243 közzétételi számú (Novo) szabadalmi iratot.

Mosószeres alkalmazásra megfelelő lipáz enzimek közé a *Pseudomonas* csoport mikroorganizmusai, például a *Pseudomonas stut-*

zeri ATCC 19.154 által termelt enzimek tartoznak, ahogyan a GB 1 372 034 számú szabadalmi iratban közlik. Lásd az 53,20487 számú, 1978. február 24-én nyilvánosságra hozott japán szabadalmi leírásban is. Ez a lipáz az Amano Pharmaceutical Co. Ltd.-től, Nagoya, Japán, Lipáz P „Amano” vagy „Amano-P” márkaneven kapható. Más megfelelő, kereskedelmi lipázok az Amano-CES, Chromobacter viscosum-ból, például Chromobacter viscosum var. lipolyticum NRRLB 3673-ből nyert, Toyo Jozo Co.-tól, Tagata, Japán, kapható lipázok; Chromobacter viscosum lipázok az U.S. Biochemical Corp.-tól, U.S.A. és a Disoynt Co.-tól, Hollandia, és Pseudomonas gladioli-ból nyert lipázok. A Humicola lanuginosa-ból származó és a kereskedelemben Novo-tól kapható LIPOLASE® enzim a találmányban való alkalmazásra előnyös lipáz. A peroxidáz enzimekkel szemben stabilizált lipáz és amiláz enzimeket közölnek a WO 9414951 A közzétételi számú (Novo) szabadalmi iratban. Szintén lásd a WO 9205249 és RD 94359044 számú szabadalmi iratokat.

A találmányban való alkalmazásra megfelelő kutináz enzimeket a WO 8809367 A közzétételi számú (Genencor) szabadalmi iratban közölnek.

Peroxidáz enzimeket oxigénforrásokkal, például perkarbonáttal, perboráttal, hidrogén-peroxiddal, stb. kombináltan alkalmazhatunk „oldat fehérités”-re vagy mosás alatt a szubsztrátokból eltávolított festékeknek vagy pigmenteknek a mosóoldatban jelenlevő többi szubsztrátra való átvitelének megakadályozására. Ismert peroxidázok a torma peroxidáz, lignináz és halogén-peroxidázok, például klór- vagy bróm-peroxidáz. Peroxidáz tartalmú

mosószer készítményeket közölnek a WO 89099813 A közzétételi számú, (1989. október 19. Novo) és WO 8909813 A közzétételi számú (Novo) szabadalmi iratokban.

Egy sor enzim anyagot és szintetikus mosószer készítményekbe való bekeverési eljárásaikat közlik a WO 9307263 A és WO 9307260 A számú (Genencor International), WO 8908694 A közzétételi számú (Novo) és U.S. 3 553 139 számú (McCarty et al.) szabadalmi iratokban is. Enzimeket továbbá az U.S. 4 101 457 számú (Place et al.) és U.S. 4 507 219 számú (Hughes) szabadalmi iratokban közölnek. Folyékony mosószer készítményekben alkalmazható enzim anyagokat és az ilyen készítményekbe való bekeverésüket az U.S. 4 261 868 számú (Hora et al.) szabadalmi iratban közlik. A mosószerekben való alkalmazásra szolgáló enzimeket különböző technikákkal stabilizálhatjuk. Enzim stabilizálási technikákat közölnek és példákkal szemléltetnek az U.S. 3 600 319 számú (Gedge et al.), EP 199 405 és EP 200 586 számú (Venegas) európai szabadalmi iratokban. Enzim stabilizálási rendszereket közölnek például az U.S. 3 519 570 számú szabadalmi iratban is. A WO 9401532 A közzétételi számú (Novo) szabadalmi iratban egy proteázokat, xilanázokat és cellulázokat biztosító, alkalmazható *Bacillus AC13* törzset közölnek.

#### **Enzim stabilizáló rendszer**

A találmány szerinti enzimtartalmú folyékony készítmények – de nem korlátozódik ezekre – körülbelül 0,001-10 tömeg%, előnyösen körülbelül 0,005-8 tömeg%, legelőnyösebben körülbelül 0,01-6 tömeg% enzim stabilizáló rendszert tartalmazhatnak. Az enzimsztabilizáló rendszer bármilyen, a tisztító hatású enzimmel kompati-

bilis stabilizáló rendszer lehet. Egy ilyen rendszert velejáróan, más készítmény hatóanyagok biztosíthatnak vagy külön adjuk hozzá, például az előállítók vagy a mosószerhez kész enzimeket gyártók. Egy ilyen stabilizáló rendszer például kalciumiont, bórsavat, propilénglikolt, rövid láncú karbonsavat, boronsavat és ezek keverékeit tartalmazhatja, és a mosószer készítmény típusától és fizikai formájától függő, különböző stabilizálási problémák megoldására tervezzük.

Az egyik stabilizálási megközelítés a kész készítményekhez kalcium- és/vagy magnéziumionok vízben oldható forrásait alkalmazza, amelyek az enzimekhez ilyen ionokat adnak. A kalciumionok általában hatékonyabbak a magnéziumionoknál, és a találmányban előnyösek, amennyiben csak egyetlen kationtípust szándékozunk alkalmazni. A jellemző mosószer készítmények, különösen a folyékonyak körülbelül 1-30 millimól, előnyösen körülbelül 2-20 millimól, még előnyösebben körülbelül 8-12 millimól kalciumiont tartalmaznak a kész mosószer készítmény 1 literére, bár lehetségesek változtatások különböző tényezőktől függően, beleértve a beletett enzimek sokféleségét, típusát és mennyiségét. Előnyösen vízben oldható kalcium- vagy magnéziumsókat alkalmazunk, beleértve például kalcium-kloridot, kalcium-hidroxidot, kalcium-formiátot, kalcium-malátot, kalcium-maleátot, kalcium-hidroxidot és kalcium-acetátot; még általánosabban kalcium-szulfátot vagy a példaként említett kalciumsóknak megfelelő magnésiumsókat alkalmazhatjuk. Továbbá természetesen megemelt kalcium és/vagy magnézium mennyiségeket alkalmazhatunk bizonyos felületaktív anyagtípusok zsírbontó hatásának elősegítésére.

Másik stabilizálási megközelítés borátféleségek alkalmazását tartalmazza. Lásd az U.S. 4 537 706 számú (Severson) szabadalmi iratot. A borát stabilizálószer, amennyiben alkalmazzuk, a készítmény 1 10 tömeg%-át vagy többet tesznek ki, bár még jellemzőbben a bórsav vagy más borátvegyületek, például borax vagy ortoborax legfeljebb 3 tömeg% mennyiségben megfelelőek folyékony mosószerben való alkalmazásra. Bórsav helyett szubsztituált bórsavakat, például fenil-boronsavat, bután-boronsavat, p-bróm-fenil-boronsavat vagy hasonlókat alkalmazhatunk, és a mosószer készítményekben az összes bórmennyiség csökkentése lehetséges az ilyen szubsztituált boronszármazékok alkalmazásával.

Bizonyos típusú tisztító készítmények, például a gépi mosogatószer készítmények stabilizáló rendszerei továbbá 0-körülbelül 10 tömeg%, előnyösen körülbelül 0,01-6 tömeg% klóros fehérítőt eltávolító szert tartalmazhatnak, amely megakadályozza a sok vízellátó rendszerben jelenlevő klórféleségeknek, különösen lúgos körülmények közötti enzimkárosítását és -inaktiválását. Bár a vízben levő klórmennyiségek kicsik, jellemzően körülbelül 0,5-1,75 ppm közötti tartományban vannak, például edény mosogatás vagy kelmemosás alatt, az enzimmel érintkezésbe kerülő teljes vízmennyiségben rendelkezésre álló klór rendszerint sok; ennek megfelelően az enzimstabilitás használat közben gondot okozhat. Mivel a klór fehérítővel reagálni képes perborát vagy perkarbonát bizonyos instant készítményekben olyan mennyiségekben lehet jelen, amely külön a stabilizáló rendszerből megmagyarázható, a klórral szemben további stabilizálószer alkalmazása a legáltalánosabban nem lehet alapvető, bár alkalmazásukkal jobb

eredményeket kaphatunk. Megfelelő klórt lekötő anionok széles körben ismertek és gyorsan rendelkezésre állnak, és amennyiben alkalmazzuk ezeket, akkor ammónium-kationokat szulfittal, diszulfittal, tioszulfittal, tioszulfáttal, jodiddal, stb. tartalmazó sók lehetnek. Antioxidánsokat, például karbamátot, aszkorbátot, stb., szerves aminokat, például etilén-diamin-tetraecetsavat (EDTA) vagy annak alkálifémsóit, monoetanol-amint (MEA) és ezek keverékeit is hasonló módon alkalmazhatjuk. A speciális enzim inhibitor rendszereket hasonló módon úgy tehetjük bele, hogy a különböző enzimek maximálisan kompatibilisek legyenek. Egyéb hagyományos lekötőszereket, például diszulfátot, nitrátot, kloridot, hidrogén-peroxid forrásokat, például nátrium-perborát-víz(1/1)-ot és nátrium-perkarbonátot, valamint foszfátot, kondenzált foszfátot, acetátot, benzoátot, citrátot, formiátot, laktátot, malátot, tartarátot, szalicilátot, stb. és ezek keverékeit alkalmazhatjuk, amennyiben kívánatos. Mivel a klórt lekötő funkciót általában jobban felismerhető funkciók alatt külön felsoroljuk (például hidrogén-peroxid források), nincs abszolút igény külön klór lekötőszert hozzáadására, hacsak nem olyan vegyület teljesíti ezt a funkciót, amely a találmány enzim tartalmú megvalósításából a kívánt mértékben hiányzik, sőt akkor, a gyökfogót csak optimális eredmények biztosítására adjuk hozzá. A gyártó továbbá bármilyen enzim gyökfogó vagy stabilizálószer alkalmazásának elkerülésére, amelyek nagyrészt összeférhetetlenek más reakcióképes alkotórészekkel formálva, egy vegyész rendes szakértelmét gyakorolja, ha alkalmazza. Ammóniumsók alkalmazása tekintetében, az ilyen sókat egyszerűen össze-

keverhetjük a mosószer készítménnyel, de hajlamosak víz adszorbeálására és/vagy ammónia felszabadulásra raktározás alatt. Ezek szerint amennyiben ilyen anyagok jelen vannak, a részecskében kívánatos módon védettek, például ahogyan az U.S. 4 652 392 számú (Baginski et al.) szabadalmi iratban közlik.

A találmány szerinti szennylazító szerek egy vizes kelmemozó-oldatban körülbelül 1-50 ppm, még előnyösebben körülbelül 2,5-30 ppm koncentrációkban, vizes, előnyösen alkálikus (pH érték tartomány körülbelül 7-11, még előnyösebben körülbelül 7,5-10,5) környezetben, jellemző szemcsés mosószer alkotórészek jelenlétében, poliészterre, poliészter/pamut keverékekre és más szintetikus kelmékre hatékony, kombinált tisztító és szennylazító kezeléseknek bizonyulnak. Meglepő módon (különösen ami a pH értéket és anionos felületaktív anyagot illeti), az előzőekben azonosított mosószer alkotórészek a mosóvízben a szakmában közölt mennyiségükben lehetnek jelen hagyományos feladataik teljesítéséhez, például kelmék tisztításához és fehérítéséhez vagy hasonlókhöz, az észterek szennylazító tulajdonságainak kedvezőtlen befolyásolása nélkül.

Így a találmány magában foglal egy kelmemosási eljárást és egyidejűleg egy szennylazító kikészítést biztosít hozzá. Az eljárás előnyösen egyszerűen érintkezésbe hozza az illető kelméket a leírásban az előzőekben közölt hagyományos mosószer alkotórészeket, valamint egy szennylazító szernek az előzőekben közölt hatékony mennyiségeit (nevezetesen körülbelül 0,25-200 ppm oligomer készítményt, amelyben legalább 10 tömeg% találmány szerinti észter van) tartalmazó vizes mosóoldattal. Bár ezt az el-

járást tényezők tekintetében, például pH érték és jelenlevő felületaktív anyag típus, nem korlátozzuk speciálisan, tisztában kell lennünk azzal, hogy a legjobb kelmetisztításhoz gyakran különösen kívánatos a mosási folyamatban anionos felületaktív anyagok, például hagyományos lineáris alkil-benzolszulfonátok hasznosítása és magasabb pH érték tartomány alkalmazása is, ahogyan az előzőekben definiáltuk. Ezeknek a felületaktív anyagoknak és pH érték tartományoknak alkalmazása meglepően nem gátolja a találmány szerinti észterek szennylazító szerekként való hatékony működését. Így, egy találmány szerinti előnyös, optimalizált tisztítási és szennylazító kikészítési eljárás összességében a következőket alkalmazza:

- szennylazítószer előnyös mennyiségeit (2-5-30 ppm);
- anionos felületaktív anyagot;
- körülbelül 7-11 közötti pH értéket; és a szennylazító szer útján a találmány egy előnyös készítményét.

Az előnyös eljárásban poliésztert, poliészter-pamut keverékeket és egyéb szintetikus kelméket alkalmazunk, ezeken érjük el a legjobb szennylazítási eredményeket, de egyéb kelmetípusok is jelen lehetnek.

Az egyidejű tisztítási és szennylazítási kezelésre a legegyszerűsebb eljárás egy „több ciklusos” eljárás, bár meglepően egy mosási/alkalmazási ciklusnyi kis kezelés után is kaphatunk eredményeket, a legjobb eredményeket két vagy több ciklus alkalmazásával nyerjük, amelyek a következő lépéssorrendet tartalmazzák:

- a) az illető kelméknek az illető vizes mosóoldattal való

érintkezésbe hozását egy hagyományos mosógépben vagy körülbelül 5 perc - 1 óra ideig kézzel mosva;

- b) az illető kelmék öblítését vízzel;
- c) az illető kelmék szárítását kötélen vagy dobban; és
- d) az illető kelmék szennyezésnek való kitevését rendes viselésen vagy háztartási alkalmazáson keresztül.

Természetesen tudomásul kell vennünk, hogy ez a „több ciklusú” eljárás felöleli az a) - d) lépések bármelyikével induló eljárásokat, feltéve, hogy az (a) szennylazító kezelési lépést kétszer vagy többször alkalmazzuk. A mosási/alkalmazási ciklusba adott esetben egy további „áztatási” lépést is beletehetünk. A felhasználók jellemzően az illető kelméknek az illető vizes mosóoldattal való érintkeztetésével 5 perctől egy éjszakáig vagy hosszabb ideig áztatják vagy előáztatják a szennyezett kelmét.

Az előző (a) lépésben mind a kézi mosás vagy az U.S., japán vagy európai mosógépek hagyományos idő, hőmérséklet, kelmeadag, vízmennyiség és mosodai termék koncentráció feltételeikkel működnek. A (c) lépésben a „dobban szárítás”, amelyet különösen a programozható ruhaszáritók hagyományos háztartási márkák (ezek ezetenként egybe vannak építve a mosógéppel) alkalmazásának felel meg, amelyeket hagyományos kelme adagokkal, hőmérsékletekkel és üzemelési időkkal használunk.

A következő, nem korlátozó példák a találmány szerinti jellemző észter készítménynek szennylazító szerként, poliészter kelmék egész mosáson át való alkalmazását jobban szemléltetik.

**41. és 42. példa:**

A következőkben találmány szerinti nagy sűrűségű, folyékony mosószer készítményeket közlünk:

| <b><u>Alkotórész</u></b>                                      | <b><u>Százalék (tömeg)</u></b> |                  |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------|
|                                                               | <b><u>41</u></b>               | <b><u>42</u></b> |
| Polihidroxi-kókusz-zsírsav-amid                               | 3,65%                          | 3,50%            |
| 12-13 szénatomos alkohol-etoxilát (9)                         | 3,65%                          | 0,80%            |
| 12-15 szénatomos alkohol-szulfát nátriumsó                    | 6,03%                          | 2,50%            |
| 12-15 szénatomos alkohol-etoxilát(2,5)-<br>-szulfát nátriumsó | 9,29%                          | 15,10%           |
| 10 szénatomos amido-propil-amin                               | 0                              | 1,30%            |
| Citromsav                                                     | 2,44%                          | 3,00%            |
| Zsírsav (12-14 szénatomos)                                    | 4,23%                          | 2,00%            |
| Etanol                                                        | 3,00%                          | 2,81%            |
| Monoetanol-amin                                               | 1,50%                          | 0,75%            |
| Propándiol                                                    | 8,00%                          | 7,50%            |
| Bórsav                                                        | 3,50%                          | 3,50%            |
| Tetraetilén-pentamin                                          | 0                              | 1,18%            |
| Toluolszulfonát nátriumsó                                     | 2,50%                          | 2,25%            |
| Nátrium-hidroxid                                              | 2,08%                          | 2,43%            |
| Kisebb alkotórészek*                                          | 1,60%                          | 1,30%            |
| Oligomer (8. példabeli)                                       | 0,335                          | 0,22%            |
| Víz                                                           | Kiegyenlítés Kiegyenlítés      |                  |

\*Kisebb alkotórészek - optikai színélénkítőszer és enzimeket (proteázt, lipázt, cellulázt és amilázt) tartalmaz.

A találmány szerinti készítményeket ehhez a példához elkészíthetjük nagy sűrűségű folyékony készítményekként is, de a

jelzett oligomer helyett alkalmazhatjuk a 9-40. példabeli oligomereket önmagukban vagy kombináltan is.

**43-46. példa:**

A következő alkotórészeket tartalmazó szemcsés mosószer készítményeket állítjuk elő.

| <u>Alkotórész</u>                                          | <u>Százalék (tömeg)</u> |           |           |           |
|------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                                                            | <u>43</u>               | <u>44</u> | <u>45</u> | <u>46</u> |
| 11-13 szénatomos alkil-benzolszulfonát nátriumsó           | 13,3                    | 13,7      | 10,4      | 11,1      |
| 14-15 szénatomos alkohol-szulfát nátriumsó                 | 3,9                     | 4,0       | 4,5       | 11,2      |
| 14-15 szénatomos alkohol-etoxilát(0,5)-szulfát nátriumsó   | 2,0                     | 2,0       | 0,0       | 0,0       |
| 12-13 szénatomos alkohol-etoxilát(6,5) nátriumsó           | 0,5                     | 0,5       | 0,5       | 1,0       |
| Tallow-zsírsav                                             | 0,0                     | 0,0       | 0,0       | 1,1       |
| Nátrium-tripolifoszfát                                     | 0,0                     | 41,0      | 0,0       | 0,0       |
| Zeolit A, hidrát (0-10 $\mu$ méretű)                       | 26,3                    | 0,0       | 21,3      | 28,0      |
| Nátrium-karbonát                                           | 23,9                    | 12,4      | 25,2      | 16,1      |
| Nátrium-poliakrilát (45 %)                                 | 3,4                     | 0,0       | 2,7       | 3,4       |
| Nátrium-szilikát (1:6 NaO/SiO <sub>2</sub> ) arányú) (46%) | 2,4                     | 6,4       | 2,1       | 2,6       |
| Nátrium-szulfát                                            | 10,5                    | 10,9      | 8,2       | 15,0      |
| Nátrium-perborát                                           | 1,0                     | 1,0       | 5,0       | 0,0       |
| Poli(etilén-glikol), MT-4000 (50%)                         | 1,7                     | 0,4       | 1,0       | 1,1       |
| Citromsav                                                  | 0,0                     | 0,0       | 3,0       | 0,0       |
| p-hidroxibenzolszulfonát nátriumsó nonil-észtere           | 0,0                     | 0,0       | 5,9       | 0,0       |

|                         |     |     |     |     |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Oligomer (8. példabeli) | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Nedvesség               | 8,5 | 5,1 | 8,1 | 7,3 |

A kiegészítés 100 %-ra például kisebb alkotórészeket, mint optikai színélénkítő szereket, parfümöt, habzás csökkentőt, szennyeződés diszpergálószeret, proteázt, lipázt, cellulázt, kelátképző szereket, festék átvitelt gátló szereket, ezen kívül vizet és töltőanyagokat, beleértve kalcium-karbonátot, talkumot, szilikátokat, stb. tartalmazhat.

A találmány szerinti hőre és lúgra stabil komponenseinek vi-  
zes *crutcher* keverékeit előállítjuk és porlasztva szárítjuk, és a többi alkotórésszel úgy keverjük össze, hogy az alkotórészeket a táblázatban közölt mennyiségekben tartalmazzák. A 8. példabeli szennylazító szert porítjuk és a mosószer készítményekkel kapcsoltan 0,5 tömeg% alkalmazásához szükséges mennyiségben keverjük össze.

A mosószer szemcséket a szennylazító szerekkel (99,5 tömegrész, illetve 0,5 tömegrész) 2,72 kg, előzetesen mosott kelmével (a töltet összetétele: 10 tömeg% poliészter kelme/50 tömeg% poliészter-pamut/40 tömeg% pamutkelme) egy Sears KENMORE mosógépbe tesszük. A tényleges mosószer és észter készítmény tömegeket úgy vesszük, hogy egy 65 literes víztöltésű mosógépben az előbbi 995 ppm, az utóbbi 5 ppm koncentrációt biztosítson. A mosószer és észter készítmények beadagolását megelőzően a használt víz 0,1198 g/liter keménységű és 7-7,5 pH értékű.

A kelméket egy teljes cikluson át (12 perc) 35°C-on mossuk és 21°C-on öblítjük. A kelméket azután kötélén szárítjuk és egy sor szennyeződés hatásának tesszük ki (viseléssel vagy szabályo-

zott alkalmazással). A teljes mosási és szennyezési ciklust megismételjük néhányszor minden egyes mosószer készítményre. Elkülönített kelmekötegeket tartunk fenn az egyes mosószer készítményekkel való használathoz. Az összes poliészter tartalmú kelme jelentősen jobb szennyeződés (különösen oleofil típusú) eltávolítást mutat mosás alatt, mint azok a kelmék, amelyeket nem tetünk ki a találmány szerinti észterek hatásának.

A találmány szerinti készítményeket előállíthatjuk ezen példa szerinti szemcsés mosószer készítmények gyártásával is, de a jelzett oligomer helyett a 9-40. példabeli oligomerek önmagukban vagy kombináltan történő hasznosításával.

A találmány szerinti szennylazító szereket különösen a hagyományos mosodai mosószer készítményekben alkalmazhatjuk, például ezeket jellemzően megtalálhatjuk szemcsés mosószerekben vagy mosodai formadarabokban. Az U.S.P. 3 178 370 számú (Okenfuss) szabadalmi irat mosodai mosószer formadarabokat és előállítási eljárásaikat közli. Az 1980. szeptember 23-án bejelentett, 13,778 számú (Anderson) Fülöp-szigeteki szabadalmi irat szintetikus tisztító hatású mosó formadarabokat közöl. A szakterületen jól ismertek tisztító hatású mosó formadarabok előállítási eljárásai különböző extrudálásos módszerekkel.

#### **47. példa:**

Szennyezett kelmék kézi mosására megfelelő mosórudat standard extrudálási eljárásokkal állítunk elő és a következőket tartalmazza:

| <u>Komponens</u>                             | <u>Tömeg%</u>        |
|----------------------------------------------|----------------------|
| 12 szénatomos lineáris alkil-benzolszulfonát | 30                   |
| Foszfát (nátrium-tripolifoszfátként)         | 7                    |
| Nátrium-karbonát                             | 25                   |
| Nátrium-pirofoszfát                          | 7                    |
| Kókuszdió monoetanol-amid                    | 2                    |
| Zeolite A (0,1-10 mikron)                    | 5                    |
| (Karboxi-metil)-cellulóz                     | 0,2                  |
| Etilén-diamin-diszukcinát kelátképző (EDDS)  | 0,4                  |
| Poliakrilát (mt. 1400)                       | 0,2                  |
| (Nonaoil-oxi)-benzolszulfonát                | 5                    |
| Nátrium-perkarbonát*                         | 5                    |
| Színélénkítőszer, parfüm                     | 0,2                  |
| Proteáz                                      | 0,3                  |
| Kalcium-karbonát                             | 1                    |
| Magnézium-karbonát                           | 1                    |
| Oligomer (8. példabeli)                      | 0,5                  |
| Víz                                          | 4                    |
| Töltőanyag**                                 | Kiegészítés 100 %-ra |

\* 400-1200  $\mu$  átlagos részecskeméret.

\*\* Hagyományos anyagok közül, például kalcium-karbonátból, talkumból, agyagból, szilikátokból és hasonlókból választhatjuk ki.

A tisztító hatású mosó formadarabokat hagyományos szappant vagy tisztító hatású mosó formadarabokat gyártó berendezésben állítjuk elő, ahogyan a szakterületen közönségesen alkalmazzák. A 8. példabeli szennylazító szert porítjuk és 0,5 tömeg% mennyiség alkalmazásához szükséges mennyiségben keverjük össze a mosó-

szer készítményekkel. A próbákat a 43-46. példákban levő vizsgálati eljárásokat követve vezetjük. Az összes poliészter tartalmú kelme jelentősen jobb szennyeződés (különösen oleofil típusú) eltávolítást mutat mosás alatt, mint azok a kelmék amelyeket nem tettünk ki a találmány szerinti észterek hatásának.

A találmány szerinti készítményeket előállíthatjuk ezen példa szerinti szemcsés mosószer készítmények gyártásával is, de a jelzett oligomer helyett a 9-40. példabeli oligomerek önmagukban vagy kombináltan történő hasznosításával.

#### **48. és 49. példa:**

Szennyezett kelmék kézi mosására megfelelő mosórudat standard extrudálási eljárásokkal állítunk elő és a következőket tartalmazza:

|                          | <b>48. példa</b> | <b>49. példa</b> |
|--------------------------|------------------|------------------|
| LAS                      | 12 %             | 6 %              |
| Szappan                  | 44 %             | 29 %             |
| STPP                     | 5 %              | 5 %              |
| Nátrium-karbonát         | 4 %              | 6 %              |
| Színélénkítőszer         | 0,03 %           | 0                |
| Talkum                   | 0                | 35,5 %           |
| Parfúm                   | 0,45 %           | 0                |
| Szulfát                  | 0,29 %           | 0                |
| Bentonit agyag           | 12,81 %          | 0                |
| Nátrium-klorid           | 2 %              | 2 %              |
| Poligomer (8. példabeli) | 0,5 %            | 0,5 %            |
| Egyéb                    | 0,42 %           | 1,5 %            |

Víz

19 %

15 %

A találmány szerinti készítményeket előállíthatjuk ezen példa szerinti szemcsés mosószer készítmények gyártásával is, de a jelzett oligomer helyett a 9-40. példabeli oligomerek önmagukban vagy kombináltan történő hasznosításával.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Szenny lazító szerekként hatékony oligomer észterek,  
amelyek:

(1) egy gerincből, amely

(a) legalább egy, dihidroxi- és polihidroxi-szulfonátból álló csoportból kiválasztott egységet tartalmaz, amely legalább háromfunkciós egység, amely által egy elágazó gerincet eredményező észterkötések formálódnak, és ezek kombinációi;

(b) legalább egy egységet, amely egy terftaloil-csoport; és

(c) legalább egy nem szulfonált egységet, amely egy 1,2-oxi-alkilén-oxi-csoport, tartalmaz;

(2) egy vagy több, nemionos zárócsoportokból, anionos zárócsoportokból és ezek keverékeiből kiválasztott zárócsoportból

állnak.

2. Az 1. igénypont szerinti oligomer észterek, amelyek (I) általános szerkezeti képletű –

amely képletben

n értéke 1 vagy egynél nagyobb egész szám;

m értéke 1 vagy egynél nagyobb egész szám;

R jelentése egy legalább 2 szénatomos alkiltartalmú csoport;

Z jelentése egy, alkil-, oxi-alkil-, (alkil-oxi)-alkil-, aril-, oxi-aril-, (aril-oxi)-aril-csoportok közül kiválasztott oldallánc csoport vagy Z jelentése egy egyszeres kötés, ha R

jelentése 3 vagy több szénatomos, és ezek kombinációi; és  
M jelentése egy kationos csoport –  
dihidroxí- vagy polihidsroxí-szulfonát egységeket tartalmaznak.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti oligomer észterek,  
amelyek

(1) (II) általános szerkezeti képletű –  
amely képletben

x értéke 0-20 közötti –  $\text{SCE}_x\text{G}$ -ből;

(2) (IV) általános szerkezeti képletű –  
amely képletben

x értéke 0-20 közötti –  $\text{SCE}_x\text{G}$ -ből; és

(3) (III) általános szerkezeti képletű –  
amely képletben

x értéke 0-20 közötti –  $\text{SPE}_x\text{G}$ -ből

és (1), (2) és (3) szerkezeti izomerjeiből és ezek ke-  
veréseiből álló csoportból kiválasztott dihidroxí- vagy  
polihidsroxí-szulfonát egységeket tartalmaznak.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti oligomer észte-  
rek, amelyek dihidroxí-szulfonát monomerből – amely (VI) és  
(VII) képletű glicerín-(szulfo-etil)-éter – és ezek keveréseiből  
álló csoportból kiválasztott dihidroxí- vagy polihidsroxí-szul-  
fonát egységeket tartalmaznak.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti oligomer észte-  
rek, amelyek egy legalább háromfunkciós, ezáltal elágazó oligo-  
mer gerincet eredményező észterkötéseket formáló (VIII) általá-  
nos képletű –  
amely képletben

a + b értéke legalább 3, és a és b értéke nulla vagy nagyobb szám; és

R'' jelentése egy legalább 3 szénatomos alkil-, aril- vagy alkil-arilcsoport, és továbbá azoknál az R''-knél, amelyek egy arilcsoportot tartalmaznak, az észter-gerinc kötések formálására képes hidroxicsoportok „a” száma nem tartalmazza a fenolos hidroxicsoportokat – egységet tartalmaznak.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti oligomer észterek, amelyek egy legalább háromfunkciós, ezáltal észterkötéseket formáló, legalább egy,  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{R}''$  szerkezetű, 1,2-diolcsoportot tartalmazó monomerekből származó egységekből álló csoportból kiválasztott elágazó oligomer gerincet eredményeznek.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti oligomer észterek, amelyek egy legalább háromfunkciós, ezáltal észterkötéseket formáló, elágazó oligomer gerincet – amelyben  $a=2$  vagy nagyobb, előnyösen  $a=3$  vagy nagyobb és  $b=0$  – eredményező egységet tartalmaznak.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti oligomer észterek, azzal jellemezve, hogy az oligomer glicerint tartalmaz.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti, egy vagy több anionos zárócsoportot tartalmazó oligomer észterek.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti oligomer észterek, azzal jellemezve, hogy az anionos zárócsoportot

- a)  $\text{M}^+ \text{O}_3\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x^-$  általános szerkezeti képletű – amely képletben
- x értéke 1 vagy nagyobb, és

M jelentése egy kationos csoport,  
etoxilezett izetionát származékok;

b)  $M^+ \text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x^-$  általános szerkezeti képletű  
– amely képletben

x értéke 0 vagy nagyobb, és

M jelentése egy kationos csoport,  
etoxilezett propánszulfonát származékok;

c)  $M^+ \text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3^- M^+)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x^-$  általános szerkezeti  
képletű –

amely képletben

x értéke 0 vagy nagyobb, és

M jelentése egy kationos csoport,  
etoxilezett propán-diszulfonát származékok;

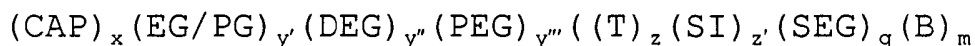
d)  $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{Ph}-\text{SO}_3^- M^+$  általános szerkezeti képletű –  
amely képletben

x értéke 1 vagy nagyobb, és

M jelentése egy kationos csoport,  
etoxilezett fenolszulfonát származékok; és

e) szulfo-aróil származékok és ezek keverékei közül választjuk ki.

11. Szenny lazító szerekként hatékony, 25-100 tömeg%,



tapasztalati képletű –

amely képletben

i): (CAP) a záróegységeket jelenti;

ii): (EG/PG) az (oxi-etilén)-oxi és oxi-1,2-propilén-oxi  
egységeket jelenti;

iii): (DEG): az adott esetben alkalmazható di(oxi-etilén)-  
-oxi egységeket jelenti;

iv): (PEG) az adott esetben alkalmazható poli(oxi-etilén)-  
-oxi egységeket jelenti;

v): (T) a tereftaloil egységeket jelenti;

vi): (SI) az adott esetben alkalmazható szulfo-izoftaloil  
egységeket jelenti;

vii): (SEG) a glicerín szulfo-etil-éteréből származó egysé-  
geket és rokon egységeket jelent; és

viii): (B) elágazó egységeket jelent; amelyek legalább há-  
romfunkciósak, ezáltal elágazó oligomer gerincet eredményező  
észterkötéseket formálnak; és

x értéke 1-12 közötti,

y' értéke 0,5-25 közötti;

y'' értéke 0- 12 közötti;

y''' értéke 0-10 közötti;

y' + y'' + y''' értéke összesen 0,5-25 közötti;

z értéke 1,5-25 közötti;

z' értéke 0- 12 közötti;

z + z' értéke összesen 1,5-25 közötti;

q értéke 0,05-12 közötti;

m értéke 0,01-10 közötti; és

x, y', y'', y''', z, z', q és m a megfelelő egységek móljainak átlag-  
os számát jelenti az illető észter móljára és az illető észter  
500-5000 átlagos molekulatömegű - észtert tartalmazó oligomer  
észterek.

12. A 14. igénypont szerinti oligomer észterek, azzal jel-

lemezve, hogy

x értéke 1-4 közötti;

y' értéke 1-15 közötti;

y'' értéke 0- 8 közötti;

y''' értéke 0-5 közötti;

z értéke 2,5-15 közötti;

z' értéke 0- 7 közötti;

q értéke 0,25-7 közötti;

m értéke 0, 1-2 közötti.

13. A 15. igénypont szerinti oligomer észterek, azzal jellemelve, hogy (CAP) anionos zárócsoportokat tartalmaz.

14. Egy olyan eljárásból származó, szenny لازításban hatékony oligomer észterek, amely eljárás a következőkből:

- 1) dimetil-tereftalát;
- 2) adott esetben dimetil-5-szulfo-izoftalát;
- 3) egy vagy több reagens, amelye(ke)t
  - a) etilén glikolból;
  - b) propilén glikolból; és
  - c) a) és b) egy keverékéből; álló csoportból választunk ki;
- 4) glicerín szulfo-etil-étere; és
- 5) adott esetben glicerín;

legalább egynek reagálási lépését tartalmazza.

15. Egy mosószer készítmény, amely

- (i) legalább 1% tisztító hatású felületaktív anyagot;
- (ii) legalább 1% tisztító hatású szennylebegtetőt; és
- (iii) legalább 0,01 %, 1-14. igénypontok bármelyike

szerinti oligomer észter szenny lazító szert tartalmaz.

16. Egy kelmekezelési eljárás, amely egy szenny lazító kikészítést biztosít a kezeléshez, az illető eljárás az illető kelméknek egy legalább 0,25-200 ppm 1-14. igénypontok bármelyike szerinti szenny lazító szert tartalmazó folyékony közeggel történő érintkezésbe hozását tartalmazza.

17. Egy 16. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az illető kelméket a következő lépéssort tartalmazó:

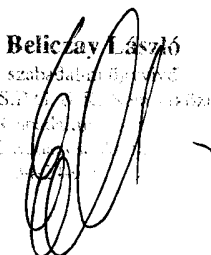
- a) az illető kelméknek az illető vizes mosóoldattal, egy hagyományos mosógépben vagy kézi mosással 5 percől 1 óráig terjedő érintkezésbe hozása;
- b) az illető kelmék öblítése vízzel;
- c) az illető kelmék kötelen vagy dobban szárítása; és
- d) az illető kelmék szennyezése rendes viselésen vagy háztartási használaton keresztül;

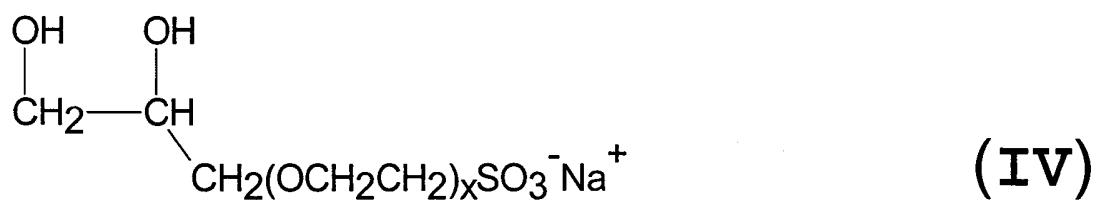
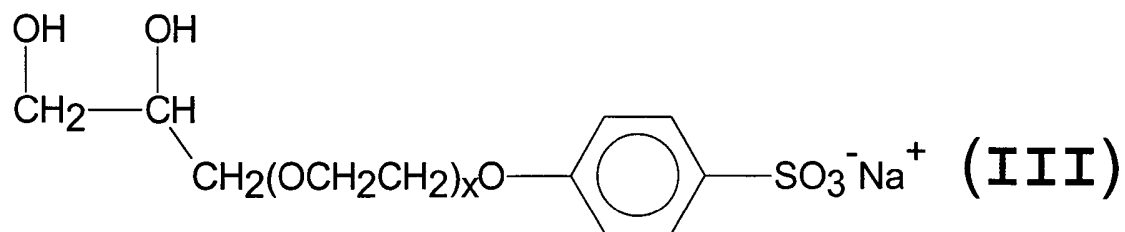
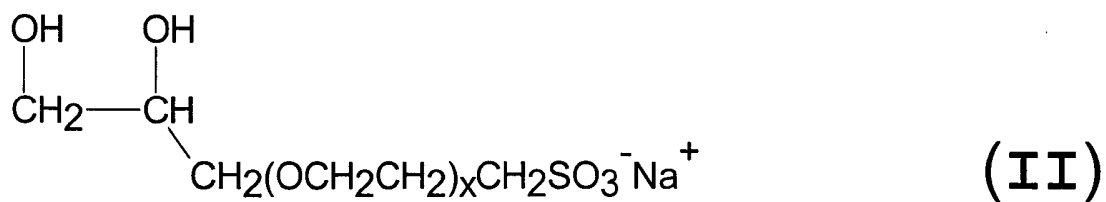
kettő vagy több ciklusnak vetjük alá.

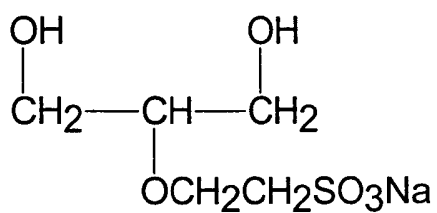
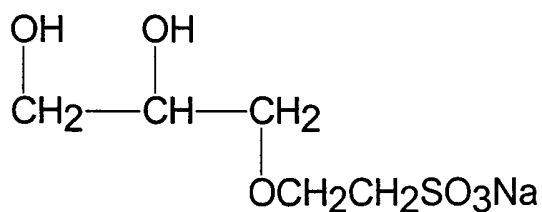
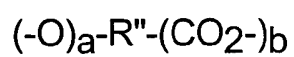
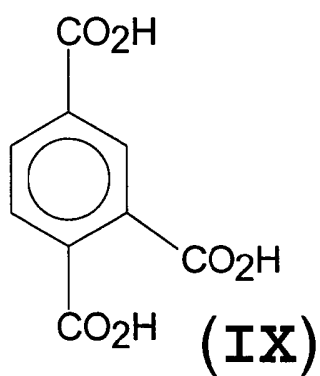
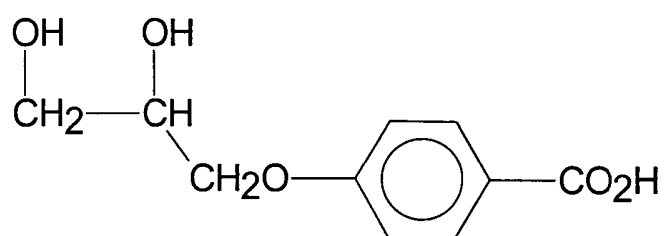
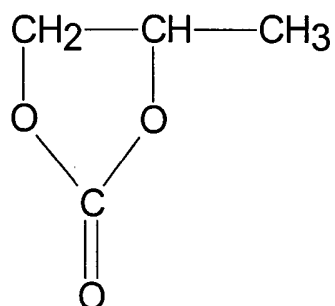
18. Glicerín-(szulfo-etil)-éter egy gyártási eljárása, az illető eljárás glicerinnel izetionáttal, legalább 12 mól% hidroxid-bázis jelenlétében történő reagáltatási lépését tartalmazza.

A meghatalmazott:

Beliczay László  
szabadalmi képviselő  
az S. 17. §-ban meghatározott  
Szakmai  
H. 1. §-ban meghatározott





**(VI)****(VII)****(VIII)****(IX)****(X)****(XIV)**



