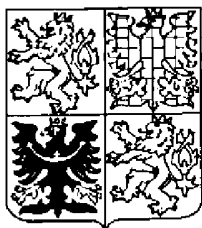


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 11.01.94

(32) 12.01.93

(31) 93/3375

(33) US

(40) 13.07.94

(21) 69-94

(13) A3

5(51)

C 08 F 32/04

C 02 F 5/10

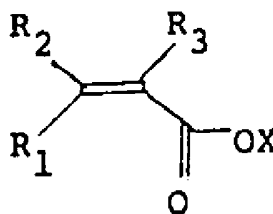
C 11 D 3/37

(71) ROHM AND HAAS COMPANY, Philadelphia,
Pennsylvania, US;

(72) Creamer Marianne Patricia, North Wales, Pennsylvania,
US;
Swift Graham, Blue Bell, Pennsylvania, US;
McCallum Thomas Francis III, Philadelphia,
Pennsylvania, US;
Weinstein Barry, Dresher, Pennsylvania, US;

(54) **Vodorozpustné adiční polymery
z cyklohexenanhydridu**

(57) Vodorozpustný polymer obsahuje jako polymerizované jednotky: (a) 3 až 95 % hmotnostních alespoň jednoho cyklohexenanhydridu nebo jeho soli s alkalickým kovem nebo jeho amonné soli; (b) 5 až 97 % hmotnostních alespoň jedné: (i) sloučeniny obecného vzorce I, kde R_1 a R_2 znamená každý nezávislý vodík, methyl nebo ethyl; R_3 je vodík, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl nebo terc.butyl; a X je vodík, methyl, ethyl, propyl, hydroxyethyl, hydroxypropyl, alkalický kov nebo amoniak; nebo (ii) akrylamidu a/nebo substituovaného akrylamidu; a popřípadě (c) až 90 % hmotnostních alespoň jednoho monoethylenicky nenasyceného monomeru, který je alespoň částečně vodorozpustný a polymerizovatelný s (a) a (b). Je popsán způsob polymerace ve vodném prostředí pro výrobu uvedených polymerů a použití polymerů jako aditiv pro úpravu vody do vařáků a chladičích věží a jako aditiva detergentů, působících jako plnidla, činidla působící proti tvorbě filmu, dispergační činidla, maskovací činidla a inhibitory povlékání kotelním kamenem.



(I)

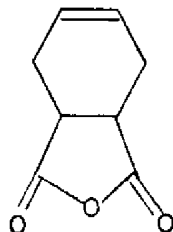
Vodorozpustné adiční polymery z cyklohexenanhydridu

Oblast techniky

Vynález se týká ve vodě rozpustných adičních polymerů, které jsou tvořeny cyklohexenanhydridy a alespoň jedním monoethylenicky nenasyceným monomerem.

Dosavadní stav techniky

Cyklohexenanhydridy jsou monoethylenicky nenasycené šestičlenné kruhy s anhydridovou funkční skupinou, připojenou ke kruhu. Například 1,2,3,6-cis-tetrahydroftalanhydrid je cyklohexenanhydrid s následujícím strukturním vzorcem:



Cyklohexenanhydridy se obecně připravují Diels-Alderovými způsoby. Například 1,2,3,6-cis-tetrahydroftalanhydrid lze připravit Diels-Alderovou reakcí mezi butadienem a maleinanhydridem. Anhydrid kyseliny 5-norbornen-2,3-dikarboxylové lze připravit z maleinanhydridu a cyklopentadienu. Jiné cyklohexenanhydridy lze připravit za použití substituovaných analogů dienu nebo anhydridu.

Cyklohexenanhydridy lze použít jako monomery při jednom ze dvou způsobů:

1. příprava kondenzačních polymerů reagováním karboxylových skupin cyklohexenanhydridů s reaktivními částmi molekul jako jsou hydroxyly pro vznik polyesterů, nebo
2. příprava adičních polymerů radikálovou polymerací v poloze ethylenické nenasycené vazby.

Ve vodě rozpustné adiční polymery a kopolymery jsou užitečné jako aditiva pro úpravu vody do vařáků a do chladicích věží a jako prací a čisticí aditiva působící jako plnidla, prostředky působící proti tvorbě filmů, dispergační prostředky, maskovací činidla a inhibitory povlákání kotelním kamenem.

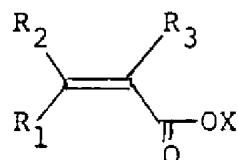
Adiční kopolyмеры se připravují reagováním ekvimolárních množství maleinanhydridu a tetrahydroftalanhydridu způsobem, při němž se používají roztavené reaktanty jako reakční prostředí, nebo způsobem, při němž se využívají organická rozpouštědla jako je methylethylketon, toluen a diethylbenzen. Adiční kopolyмеры maleinanhydridu a endo-cis-5-norbornen-2,3-dikarboxylanhydridu se připravují způsobem, využívajícím inertní organická rozpouštědla nebo vůbec žádná rozpouštědla.

Podstata vynálezu

Tento vynález poskytuje nové vodorozpustné adiční polymery z cyklohexenanhydridů a způsob pro jejich přípravu.

Podle prvního aspektu tedy tento vynález poskytuje vodorozpustný polymerní prostředek, který obsahuje jako polymerní jednotky:

- (a) 3 až 95 % hmotnostních alespoň jednoho cyklohexenanhydridu nebo soli alkalického kovu nebo amonné soli;
- (b) 5 až 97 % hmotnostních alespoň jedné
 - (i) sloučeniny obecného vzorce



kde R₁ a R₂ jsou každý nezávisle vodík, methyl nebo ethyl;

R₃ je vodík, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl nebo terc.butyl; a

X je vodík, methyl, ethyl, propyl, hydroxyethyl, hydroxypropyl, alkalické kovy nebo amoniak; nebo

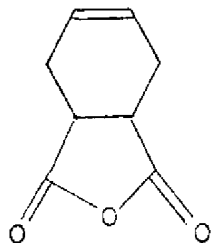
- (ii) akrylamidy a/nebo substituované akrylamidy; a popřípadě

- (c) až 90 % hmotnostních alespoň jednoho monoethylenicky nenasyceného monomeru, který je alespoň částečně rozpustný ve vodě a polymerizovatelný s (a) a (b).

Podle druhého aspektu poskytuje tento vynález způsob přípravy vodorozpustných polymerů, který zahrnuje: polymeraci směsi monomerů za přítomnosti vody a alespoň jednoho iniciátoru polymerace při teplotě alespoň 25 °C, kde směs monomerů obsahuje jednotky (a), (b) a (c) jak jsou výše definovány.

Vodorozpustné polymery podle tohoto vynálezu jsou užitečné jako aditiva pro úpravu vody pro vodu do vařáků a chladicích věží, jako aditiva čisticích prostředků, jako minerální dispergační prostředky a jako aditiva detergentů pro automatické myčky nádobí a pro detergenty pro prádelny, kde mají funkci plnidla, prostředky proti tvorbě filmů, maskovací činidla a inhibitory povlékání kotelním kamenem.

Polymery podle tohoto vynálezu obsahují jako polymerní jednotky od 3 do 95 % hmotnostních alespoň jednoho cyklohexenanhydridu nebo jeho soli alkalického kovu nebo jeho amonné soli. Cyklohexenanhydridy jsou monoethylenicky nenasycené šestičlenné kruhy s anhydridovou funkční skupinou, připojenou ke kruhu. Nejjednodušší cyklohexenanhydrid je 1,2,3,6-tetrahydroftalanhydrid, který má následující strukturní vzorec:



Jiné vhodné cyklohexenanhydridy obsažené v tomto vynálezu mají alkylové substituenty s jedním až čtyřmi atomy uhlíku připojené na uhlíkové atomy cyklohexenového kruhu. Ještě jiné cyklohexenanhydridy jsou takové, které mají cyklohexenový kruh jako část bicyklické struktury. Ve struktuře bicyklického cyklohexenanhydridu mohou být tvořeny jiné kruhy za přítomnosti atomu kyslíku, methylenové skupiny nebo ethylenové skupiny, která je připojena ke dvěma odlišným atomům uhlíku cyklohexenového kruhu. Takovými cyklohexenanhydridy mohou být například 1,2,3,6-tetrahydroftalanhydrid, 3,6-epoxy-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydrid, 5-norbornen-2,3-dikarboxylanhydrid, bicyklo[2.2.2]-5-okten-2,3-dikarboxylanhydrid, 3-methyl-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydrid a 2-methyl-1,3,6-tetrahydroftalanhydrid. Výhodný cyklohexenanhydrid je 1,2,3,6-cis-tetrahydroftalanhydrid (THPA) který, je-li hydrolyzován, je pokládán za kyselinu cyklohexendikarboxylovou (cyclohexen dicarboxylic acid = CDC). CDC a soli CDC a alkalických kovů jsou nejvýhodnější cyklohexenanhydridy, přičemž lze použít kombinací cyklohexenanhydridů.

možnosti volby, kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselina krotonová, kyselina vinyloctová a jejich soli s alkalickými kovy nebo jejich amonné soli. Nejvýhodnější je, je-li alespoň jedním monoethylenicky nenasyceným monomerem kyselina akrylová, kyselina methakrylová nebo jejich soli s alkalickými kovy.

Jinými výhodnými sloučeninami obecného vzorce uvedeného pod bodem (i), které mohou být použity jako alespoň jeden monoethylenicky nenasycený monomer, jsou monoethylenicky nenasycené monomery neobsahující karboxylovou skupinu, mezi něž patří C_1 až C_4 alkylestery kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové jako je methylakrylat, ethylakrylat, butylakrylat, methylmethakrylat, ethylmethakrylat, butylmethakrylat a isobutylmethakrylat; hydroxyalkylestery kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové jako je hydroxyethylakrylat, hydroxypropylakrylat, hydroxyethylmethakrylat a hydroxypropylmethakrylat.

Výhodné sloučeniny obecného vzorce uvedeného pod bodem (ii), které mohou být použity jako alespoň jeden monoethylenicky nenasycený monomer jsou akrylamidy a alkylem substituované akrylamidy jako je například akrylamid, methakrylamid, N-terc.butylakrylamid, N-methylakrylamid, N,N-dimethylakrylamid a 2-akrylamid-2-methylpropansulfonová kyselina a jejich soli s alkalickými kovy a jejich amonné soli.

Polymery podle tohoto vynálezu obsahují jako polymerní jednotku alespoň jeden monoethylenicky nenasycený monomer v množství od 5 do 97 % hmotnostních, s výhodou od 15 do 95 % hmotnostních, nejvýhodněji od 25 do 90 % hmotnostních.

Popřípadě mohou polymery podle tohoto vynálezu obsahovat alespoň jeden monoethylenicky nenasycený monomer, který je alespoň částečně vodorozpustný a polymerizovatelný s (a) a (b). Mezi výhodné popřípadě monoethylenicky nenasycené monomery patří C_4 až C_6 monoethylenicky nenasycené dikarboxylové kyseliny a jejich soli s alkalickými kovy a anhydridy cis-dikarboxylových kyselin, včetně kyseliny maleinové, malein-anhydridu, kyseliny itakonové, kyseliny mesakonové, kyseliny fumarové a kyseliny citrakonové. Mezi výhodné monoethylenicky nenasycené monomery patří například akrylonitril, methakrylonitril allylalkohol, kyselina allylsulfonová, kyselina allylfosforitá, kyselina isopropenylfosforitá, kyselina

vinylfosforitá, fosfoethylmethakrylát, N-vinylpyrrolidon, N-vinylformamid, N-vinylimidazol, vinylacetat, styren, kyselina styrenulfonová a jejich soli a dále kyselina vinylsulfonová a její soli. Nejvýhodnějším, popřípadě monoethylenicky nenasyceným monomerm je maleinanhydrid, kyselina maleinová nebo kyselina itakonová nebo jejich soli. Polymery podle tohoto vynálezu obsahují jako polymerní jednotky tyto popřípadě monoethylenicky nenasycené monomery v množství do 90 % hmotnostních, s výhodou do 70 % hmotnostních a nejvýhodněji do 65 % hmotnostních.

Polymerace se může provádět dávkovým způsobem, polokontinuálním nebo kontinuálním způsobem. Dávkování může být společné nebo oddělené. Provádí-li se polymerace způsobem společného dávkování, je výhodné, když je většina nebo všechny z jedné nebo více karboxylových kyselin přítomna v reaktoru a alespoň jeden monoethylenicky nenasycený monomer je dávkován do reaktoru. Obecně se dávkování provádí po dobu od 5 minut do 5 hodin, s výhodou od 30 minut do 4 hodin a nejvýhodněji od 1 do 3 hodin.

Když se způsob podle tohoto vynálezu provádí způsobem odděleného dávkování, pak se iniciátor a alespoň jeden monoethylenicky nenasycený monomer a alespoň jeden popřípadě monoethylenicky nenasycený monomer, pokud se použije, dávkuje jako navzájem oddělené proudy, do reakční směsi, přičemž se dávkování těchto oddělených proudů provádí lineárně (tj. při konstantních rychlostech). Jiné případné komponenty reakční směsi, jako je neutralizační roztok, regulátory délky řetězce a kovy, mohou být dávkovány do reakční směsi jako oddělené proudy nebo se mohou spojovat s jedním nebo více jinými proudy. Výhodné je, jsou-li případně složky přítomny ve spodní části reaktoru. Pokud je to žádoucí, proudy mohou být uspořádány střídavě, takže alespoň jeden z proudů je kompletně ukončen před jinými, tj. jeho dávkování je ukončeno dříve než dávkování jiných proudů. Pokud je to žádoucí, může být část alespoň jednoho monoethylenicky nenasyceného monomeru a alespoň jednoho popřípadě monoethylenicky nenasyceného monomeru, použije-li se, a/nebo část iniciátoru přidána do reaktoru před začátkem dávkování vstupních proudů. Uvedené monomery mohou být

dávkovány do reakční směsi jako individuální proudy nebo mohou být spojené do alespoň jednoho proudu. Výhodné je, obsahuje-li proud monomeru alespoň jeden monoethylenicky nenasycený monomer a alespoň jeden případný monoethylenicky nenasycený monomer, pokud je použit, se nespojuje s proudem monomeru, obsahujícím cyklohexenanhydrid.

Způsoby, kterými se připravují uvedené polymery podle tohoto vynálezu jsou vodné způsoby, v podstatě bez organických rozpouštědel. Voda se může zavádět do reakční směsi na počátku, původně, jako samostatný proud, jako rozpouštědlo alespoň jedné z jiných složek reakční směsi nebo ve spojení s jinými složkami. Obecně je při polymeraci úroveň množství výsledných pevných podílů v rozmezí od 20 do 80 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost reakční směsi, s výhodou v rozmezí od 30 do 70 % hmotnostních a nejvýhodněji od 40 do 70 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost reakční směsi. Když se připravují polymery s maleinanhydridem nebo kyselinou maleinovou jako alespoň jedním popřípadě monoethylenicky nenasyceným monomerm, je výhodné vést reakci při vyšších úrovních množství pevných podílů.

Teplota dané polymerační reakce závisí na volbě iniciátoru a relativní molekulové hmotnosti vzorku. Obecně je teplota polymerace pod bodem varu reakčního systému, ačkoli polymerace může být vedena za tlaku použije-li se vyšší teplota. Výhodná je teplota polymerace od 25 do 110 °C a nejvýhodnější od 40 do 105 °C.

Vhodnými iniciátory způsobu podle tohoto vynálezu jsou jakékoli konvenční ve vodě rozpustné iniciátory. Jedna třída vhodných iniciátorů jsou radikálové iniciátory jako je peroxid vodíku, určité alkylhydroperoxydy, dialkylperoxydy, persulfaty, perestery, perkarbonaty, ketonperoxydy a azoiniciátory. Mezi specifické vhodné radikálové iniciátory patří například peroxid vodíku, terc.butylhydroperoxid, di-terc.butylperoxid, persulfat amonný, persulfat draselný, persulfat sodný, terc.-amylhydroperoxid a methylethylketonperoxid. Radikálové iniciátory se typicky používají v množství od 1 do 50 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost monomeru. Množství použitého iniciátoru kolísá podle žádané relativní molekulové hmotnosti výs-

lechného polymeru a relativního množství cyklohexenanhydri-
du. Pokud se zvyšuje relativní množství cyklohexenanhydri-
du, nebo klesá žádaná relativní molekulová hmotnost daného
polymeru, je výhodné použít většího množství iniciátoru.

Mohou být také použity ve vodě rozpustné redoxní inici-
átory. Tyto iniciátory mohou být například, aniž by se tím
jejich výběr jakkoli omezoval, hydrogensířičitan sodný, siřiči-
čitan sodný, persulfaty, fosfornany, kyselina isoaskorbová,
formaldehyd-sulfoxylat sodný a podobně, přičemž se používají
s vhodnými oxidačními činidly, jako jsou termické iniciátory,
uvedené výše. Redoxní iniciátory se typicky používají v množst-
vích od 0,05 do 10 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmot-
nost monomeru. Výhodné rozmezí je od 0,5 do 5 % hmotnostních,
vztaženo na celkovou hmotnost monomeru. Lze také použít kom-
binace iniciátorů. Výhodné způsoby pro přípravu polymerů po-
dle tohoto vynálezu používají jak radikálové iniciátory, jak
redoxní iniciátory. Zvláště výhodné je spojení iniciátorů per-
sulfatu a peroxidu.

Při provedení tohoto vynálezu může být použito jako pro-
motorů polymerace a pro řízení relativní molekulové hmotnos-
ti alespoň jedné ve vodě rozpustné kovové soli. Ve vodě roz-
pustné kovové soli jako jsou soli mědi, železa, kobaltu a man-
ganu, s výhodou se používají v množstvích od 1 do 200 dílů na
milion - parts per million (ppm) - kovových iontů, vztaženo
na hmotnost polymerizovatelných monomerů a výhodněji v množst-
ví od 5 do 100 ppm. Výhodné kovové soli jsou soli mědi a žele-
za, které zahrnují všechny organické a anorganické sloučeniny
generující ionty mědi nebo železa ve vodných roztocích. Mezi
vhodné soli patří sírany, dusičnany, chloridy a acetaty a
glukonaty.

Obecně je žádané řídit a kontrolovat hodnotu pH poly-
merizující směsi monomerů, zvláště při používání termických
iniciátorů jako persulfátových solí, a to jak samotných, tak
ve směsi s peroxidy, jako například s peroxidem vodíku. Hod-
nota pH směsi polymerujících monomerů může být řízena tlumi-
vým systémem nebo přidáváním vhodné kyseliny nebo zásadité
látky. Výhodné je udržovat hodnotu pH uvedeného systému mezi
3 až 8, nejvýhodněji mezi 4 až 6,5. Hodnota pH uvedeného sys-

tému se může upravovat na vyhovující hodnotu volbou vhodného oxidačně redukčního páru a to přidáváním vhodné kyseliny nebo zásadité látky.

Při způsobem, při kterých se všechny nebo některé monomery přidávají postupně do reakční směsi, se může hodnota pH také reguluje, pokud je to třeba, postupným přidáváním neutralizační látky. Vhodnými neutralizačními látkami mohou být například sodné, draselné nebo amonné hydroxidy nebo aminy, jako je například triethanolamin. Tyto neutralizační látky se používají jako vodné roztoky a mohou být postupně přidávány do reakční směsi jako oddělený proud nebo jako část alespoň jednoho proudu. Typické množství neutralizačních látek je od 20 do 95 % ekvivalentních báze, výhodněji od 20 do 80 % ekvivalentních báze, vztaženo na celkovou kyselou funkční skupinu monomerních komponent.

Způsobem podle tohoto vynálezu se obecně dosahuje dobré konverze monomerů na polymerní produkt. Pokud jsou ale koncentrace zbytkových monomerů v polymerní směsi nežádáně vysoké vzhledem ke zvláštní dané aplikaci, lze jejich úroveň snížit různými způsoby. Jeden z obvyklých způsobů pro snížení úrovně zbytkových monomerů v polymerní směsi spočívá v tom, že se po polymeraci přidá alespoň jeden iniciátor nebo redukční činidlo, jež může napomáhat k čištění reakční směsi od nezreagovaného monomeru.

Je výhodné, když se jakékoliv přísady iniciátorů nebo redukčních činidel po polymeraci přivádějí při polymerační teplotě nebo při nižší teplotě, než je teplota polymerace. Uvedené iniciátory a redukční činidla pro snížení obsahu zbytkového monomeru v polymerních směsích jsou dobře známé odborníkům v dané oblasti techniky. Obecně platí, že jakékoli iniciátory vhodné pro polymeraci jsou také vhodné pro snižování obsahu zbytkového monomeru v polymerní směsi.

Úroveň množství iniciátorů nebo redukčních činidel přidávaných z cílem snížit obsah zbytkového monomeru v polymerní směsi má být tak nízká, jak je to možné, aby se minimalizovalo znečištění produktu. Obecně se úroveň množství koncentrace iniciátoru nebo redukčního činidla pro snížení obsahu zbytkového monomeru v polymerní směsi pohybuje v rozmezí od 0,1 do 2,0 %

molárních, vztaženo na celkové množství polymerizovatelného monomeru, s výhodou pak v rozmezí od 0,5 do 1,0 % molárních, vztaženo na celkové množství polymerizovatelného monomeru.

Polymery podle tohoto vynálezu jsou rozpustné ve vodě. Rozpustnost ve vodě je ovlivněna relativní molekulovou hmotností polymerů a také relativním množstvím a hydrofilitou monomerních složek, které jsou včleněny do daného polymeru. Pokud je to žádoucí, lze použít pro napomáhání regulace relativní molekulové hmotnosti daného polymeru regulátory délky řetězce nebo činidla pro přenos řetězce. Lze použít jakékoli běžné ve vodě rozpustné regulátory délky řetězce nebo činidla pro přenos řetězce. Vhodnými regulátory délky řetězce, aniž by se tím jakkoli jejich výběr omezoval, jsou například merkaptany, fosfornany, alkoholy a siřičitany. Je výhodné použít merkaptany jako je 2-merkptoethanol nebo siřičitany jako je disiřičitan sodný. Obecně je hodnota hmotnostního průměru relativní molekulové hmotnosti (M_w) polymeru od 500 do 500 000, s výhodou od 750 do 250 000 a nejvýhodněji od 1 000 do 100 000.

Dále bude tento vynález blíže ilustrován na Příkladech, které však nijak neomezují obsah a rozsah tohoto vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Syntéza polymeru

Příklad 1

Do litrové čtyřhrdlé baňky, vybavené mechanickým míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a přívody pro postupné přidávání monomerů, žíravých roztoků a roztoků iniciátorů, se vloží 206 g deionizované vody. Obsah baňky se zahřívá na teplotu 70 °C. Lineárně a odděleně se do baňky za stálého míchání v průběhu dvou hodin přidává monomerní roztok 180 g ledové kyseliny akrylové a 20 g cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu a roztok iniciátoru složený z 10 g persulfátu sodného v 50 g deionizované vody. Když je přidávání ukončeno, teplota systému se udržuje na 70 °C po dalších 30 minut. Potom se systém ochladí na 60 °C.

Výsledný roztok polymeru má hodnotu pH nižší než 1,0 a obsah pevných podílů 46,5 %. Na podkladě gelové chromatografie (gel permeation chromatography = GPC) se stanoví hmotnostně průměrná relativní molekulová hmotnost (M_w) a její hodnota je 21 200 a početně průměrná relativní molekulová hmotnost (M_n) s hodnotou 8 950. Obsah zbytkové kyseliny akrylové je 0,06 % a zbytkový obsah cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu 1,2 %.

Příklad 2

Do dvoulitrové čtyřhrdlé baňky, vybavené mechanickým míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a přívody pro postupné přidávání monomerů, žíravého roztoku a roztoku iniciátoru, se vloží 225 g deionizované vody a 3,3 g vodného roztoku penta-hydrátu síranu měďnatého (0,15 %). Obsah baňky se vyhřeje na teplotu 93 °C. Za stálého míchání se v průběhu dvou hodin lineárně a odděleně přivádí první monomerní roztok 187,5 g ledové kyseliny akrylové, druhý monomerní roztok 48,3 g cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu, 50,9 g 50%ního (hmotnostní %) vodného roztoku hydroxidu sodného a 97,3 g deionizované vody a roztok iniciátoru složený z 41,6 g 30%ního (% hmotnostní) vodného roztoku peroxidu vodíku a 40 g deionizované vody, a dále neutralizační roztok 104,1 g 50%ního (% hmotnostní) vodného roztoku hydroxidu sodného. Když je přidávání ukončeno, teplota systému se udržuje na 93 °C po dalších 30 minut. Potom se systém ochladí na 60 °C.

Výsledný roztok polymeru má hodnotu pH 4,7 a obsah pevných podílů 36,9 %. Na podkladě GPC je $M_w = 12\ 900$ a $M_n = 8\ 010$. Obsah zbytkové kyseliny akrylové je 0,54 % a zbytkový obsah cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu 0,54 %.

Příklad 3

Do dvoulitrové čtyřhrdlé baňky, vybavené mechanickým míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a přívody pro postupné přidávání monomeru, žíravého roztoku, roztoku regulátoru délky řetězce a roztoku iniciátoru se vloží 300 g deionizované vody a 4,98 g vodného roztoku heptahydrátu síranu železnatého

(0,15%ní roztok). Obsah baňky se zahřeje na teplotu 70 °C. Za stálého míchání se v průběhu dvou hodin lineárně a odděleně přidává monomerní roztok 225 g leďové kyseliny akrylové a 25 g 1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu, roztok iniciátoru, tvořený 0,95 g persulfátu sodného v 50 g deionizované vody a roztok regulátoru sílky řetězce, tvořený 17,5 g disiřičitanu sodného v 50 g deionizované vody. Když je přidávání ukončeno, systém se ochladí na 60 °C a přidá se 6,0 g 30%ního vodného peroxidu vodíku (% hmotnostní). Teplota se exotermicky zvýší na 65 °C. Systém se udržuje při 65 °C po dalších pět minut. Poté se systém ochladí na 60 °C.

Výsledný roztok polymeru má hodnotu pH nižší než 1,0 a obsah pevných podílů 39,7 %. Na základě GPC je $M_w = 6\ 020$ a $M_n = 4\ 850$. Obsah zbytkové kyseliny akrylové je 0,28 % a zbytkového cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu 2,8 %.

Příklad 4

Do litrové čtyřhrdlé baňky, vybavené mechanickým míchačem, zpětným chladičem, teploměrem a přívody pro postupné přidávání monomeru a roztoku iniciátoru, se vloží 90,5 g deionizované vody, 126,75 g maleinanhydridu, 11,2 g cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu, 5,0 g 0,15%ního (% hmotnostní) vodného roztoku heptahydrátu síranu železnatého a 82,0 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného. Obsah baňky se zahřeje na 95 °C. Připraví se 280,0 g monomerního roztoku spojením 87,5 g leďové kyseliny akrylové, 87,5 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného a 105,0 g deionizované vody. Dále se připraví roztok iniciátoru z 6,25 g persulfátu sodného a 66,7 g 30%ního (% hmotnostní) vodného peroxidu vodíku. Do baňky se přidá 28,0 g monomerního roztoku. Po dvou minutách se do baňky přidá 7,5 g roztoku iniciátoru. Obsah baňky se zahřeje na teplotu 100 °C. Za stálého míchání se po dobu dvou hodin a patnácti minut, resp. dvou hodin a dvaceti minut se do baňky lineárně a odděleně přidává zbylý roztok monomeru a iniciátoru. Po ukončení přidávání se teplota systému udržuje po dobu 30 minut na 100 °C. Systém se ochladí na 80 °C a přidá se 27,5 g 27,3%ního (% hmotnostní) vodného disiřičitanu sodného. Teplota se exotermicky zvýší na 88 °C. Potom se systém ochladí na 60 °C.

Výsledný roztok polymeru má hodnotu pH 4,2 a obsah pevných podílů 44,7 %. Na základě GPC je $M_w = 3\ 230$ a $M_n = 2\ 540$. Obsah zbytkové kyseliny akrylové je 61 ppm a zbytkové kyseliny maleinové 431 ppm.

Příklad 5

Způsob z Příkladu 4 se opakuje s tou výjimkou, že se na počátku do reaktoru vloží 80,0 g deionizované vody, 105,6 g maleinanhydridu, 22,3 g cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu, 5,0 g 0,15%ního (% hmotnostní) vodného roztoku heptahydrátu síranu železnatého a 73,5 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného. 320 g roztoku monomeru se připraví spojením 100,0 g ledové kyseliny akrylové, 100,0 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného a 120,0 g deionizované vody.

Výsledný roztok polymeru má hodnotu pH 4,6 a obsah pevných podílů 45,8 %. Na základě GPC je $M_w = 4\ 770$ a $M_n = 3\ 060$. Obsah zbytkové kyseliny akrylové je 41 ppm a zbytkové kyseliny maleinové 187 ppm.

Příklad 6

Způsob z Příkladu 4 se opakuje s tou výjimkou, že se na počátku do reaktoru vloží 86,0 g deionizované vody, 116,2 g maleinanhydridu, 22,4 g cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu, 5,0 g 0,15%ního (% hmotnostní) vodného roztoku heptahydrátu síranu železnatého a 80,0 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného. Současně se dávkuje iniciátor 6,25 g persulfátu sodného a 50,0 g 30%ního (% hmotnostní) vodného peroxidu vodíku, jehož se 6,0 g přidává před začátkem dávkování.

Výsledný roztok polymeru má pH 4,3 a obsah pevných podílů 47,3 %. Na základě GPC je $M_w = 3\ 380$ a $M_n = 2\ 540$. Obsah zbytkové kyseliny akrylové je ≤ 1 ppm a zbytkové kyseliny maleinové 210 ppm.

Příklad 7

Způsob z Příkladu 5 se opakuje s tou výjimkou, že se na počátku do reaktoru vloží 90,0 g deionizované vody, 167,6 g

cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu, 1,0 g 0,15%ního (% hmotnostní) vodního roztoku heptahydrátu síranu železnatého, 1,21 g 0,15%ního (% hmotnostní) vodního roztoku síranu sodnatého a 105,0 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného; roztok monomeru je 55 g kyseliny akrylové; a přísadek 3 g 50%ního (% hmotnostní) peroxidu vodíku se na počátku vloží do reaktoru.

Výsledný roztok polymeru má pH 4,6 a obsah pevných podílů 54,3 %. Na základě GPC je $M_w = 1\ 900$ a $M_n = 1\ 750$. Obsah zbytkové kyseliny akrylové je 52 ppm a zbytkového cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu 3 %.

Příklad 8

Do dvoulitrové čtyřhrdlé baňky, vybavené mechanickým míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a přívody pro postupné přidávání monomeru, žíravého roztoku a roztoku iniciátoru se dá 155,7 g deionizované vody, 5,26 g 0,15%ního (% hmotnostní) heptahydrátu síranu železnatého ve vodě a 52,86 g 42,2%ního (% hmotnostní) roztoku sodné soli CDC. Obsah baňky se zahřeje na 95 °C. Za stálého míchání se během dvou hodin odděleně a lineárně přidává do baňky monomerní roztok 200 g ledové kyseliny akrylové, roztok iniciátoru tvořený 6,0 g persulfátu sodného ve 40,0 g deionizované vody a 13,3 g 30%ního (% hmotnostní) peroxidu vodíku a neutralizační roztok 110,8 g 50%ního (% hmotnostní) hydroxidu sodného. Systém se udržuje při teplotě 95 °C po dalších pět minut a poté se ochladí na teplotu 60 °C.

Výsledný roztok polymeru má obsah pevných podílů 45,8 %. Na základě GPC je $M_w = 16\ 600$ a $M_n = 6\ 570$. Obsah zbytkové kyseliny akrylové je 0,02 % a zbytkového cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu 0,9 %.

Příklad 9

Do dvoulitrové čtyřhrdlé baňky, vybavené mechanickým míchadlem zpětným chladičem, teploměrem a přívody pro postupné přivádění monomeru, žíravého roztoku a roztoku iniciátoru, se vloží 243,3 g deionizované vody. Obsah baňky se zahřeje na teplotu 70 °C. Za stálého míchání po dobu dvou hodin se do

baňky lineárně a odděleně přidává monomerní roztok 200 g le-
čové kyseliny akrylové a 52,86 g 42,2%ního (% hmotnostní)
roztoku sodné soli CDC, roztok iniciátoru tvořený 10,0 g per-
sulfatu sodného rozpuštěného ve 40,0 g deionizované vody a
neutralizační roztok 110,8 g 50%ního (% hmotnostní) hydroxidu
sodného. Teplota systému se udržuje na 70 °C po dobu dalších
pět minut a poté se systém ochladí na 60 °C.

Výsledný roztok polymeru má obsah pevných podílů 36 %.
Na základě GPC je $M_w = 112\ 000$ a $M_n = 24\ 000$. Obsah zbytkové
kyseliny akrylové je $< 0,01$ % a zbytkové CDC 1,2 %.

Příklad 10

Postupuje se stejným způsobem jaký je popsán v Příkladu
9, kromě toho, že teplota je 90 °C.

Výsledný roztok polymeru má obsah pevných podílů 40,8 %.
Na základě GPC je $M_w = 284\ 000$ a $M_n = 9\ 400$. Obsah zbytkové
kyseliny akrylové je $< 0,01$ % a zbytkové CDC 0,98 %.

Příklad 11

Postupuje se stejným způsobem, jaký je popsán v Příkladu
9, kromě toho, že se do baňky vloží 258,2 g deionizované vody
a roztok iniciátoru tvoří 20,0 g persulfatu sodného ve 40,0 g
deionizované vody.

Výsledný roztok polymeru má obsah pevných podílů 38 %.
Na základě GPC je $M_w = 76\ 600$ a $M_n = 15\ 800$. Obsah zbytkové
kyseliny akrylové je $< 0,01$ % a zbytkové CDC 0,81 %.

Příklad 12

Postupuje se stejným způsobem jaký je popsán v Příkladu
11, kromě toho, že teplota je 90 °C.

Výsledný roztok polymeru má obsah pevných podílů 40,5 %.
Na základě GPC je $M_w = 19\ 900$ a $M_n = 7\ 160$. Obsah zbytkové ky-
seliny akrylové je $< 0,01$ % a zbytkové CDC 0,3 %.

Příklad 13

Do dvoulitrové čtyřhrdlé baňky, vybavené mechanickým mí-
chadlem, zpětným chladičem, teploměrem a přívedy pro postupné

přidávání monomeru, živavého roztoku, roztoku regulátoru délky řetězce a roztoku iniciátoru, se vloží 268,55 g deionizované vody a 6,7 g 0,15%ního (% hmotnostní) vodného roztoku heptahydrátu síranu železnatého. Obsah baňky se zahřívá na teplotu 90 °C. Za stálého míchání se během dvou hodin lineárně a odděleně přidává monomerní roztok 200 g ledové kyseliny akrylové a 52,86 g 42,2%ního (% hmotnostní) roztoku sodné soli CDC, roztoku iniciátoru tvořeného 6,0 g persulfatu sodného ve 20,0 g deionizované vody, roztok regulátoru délky řetězce tvořený 12,0 g fosforanem sodného ve 40,0 g deionizované vody a neutralizační roztok 166,4 g 50%ního (% hmotnostní) hydroxidu sodného. Systém se udržuje na teplotě 90 °C po dobu dalších pěti minut a potom se ochladí na 60 °C.

Výsledný roztok polymeru má obsah pevných podílů 38,5 %. Na základě GPC je $M_w = 3\ 780$ a $M_n = 2\ 640$. Obsah zbytkové kyseliny akrylové je 0,03 % a zbytkové CDC 1,4 %.

Příklad 14

Postupuje se stejným způsobem jako v Příkladu 10, kromě toho, že se do baňky vloží 241,2 g deionizované vody, monomerní roztok tvoří 180,0 g ledové kyseliny akrylové a 106,6 g 42,2%ního (% hmotnostní) roztoku sodné soli CDC, roztok iniciátoru tvoří 18,0 g persulfatu sodného rozpuštěného v 36,0 g deionizované vody a nepřidává se žádný neutralizační roztok. Potom se polymerní směs ochladí na teplotu 60 °C a pomalu se přidává neutralizační roztok tvořený 100,0 g 50%ního (% hmotnostní) hydroxidu sodného, přičemž se teplota udržuje pod 80 °C.

Výsledný roztok polymeru má obsah pevných podílů 41,0 %. Na základě GPC je $M_w = 7\ 440$ a $M_n = 3\ 890$. Obsah zbytkové kyseliny akrylové je $\leq 0,001$ % a zbytkové CDC 1,55 %.

Příklad 15

Postupuje se stejným způsobem jako v Příkladu 14, kromě toho, že se do baňky vloží 211,2 g deionizované vody, monomerní roztok tvoří 157,5 g ledové kyseliny akrylové a 161,1 g 42,2%ního (% hmotnostní) roztoku sodné soli CDC, roztok inici-

ciátoku tvoří 15,75 g persulfátu sodného rozpouštěného ve 30,0 g deionizované vody. Potom se polymerační směs ochladí na 50 °C a posalu se přidává neutralizační roztok tvořený 37,2 g 50%ního (% hmotnostní) hydroxidu sodného, přičemž se teplota reakční směsi udržuje pod 60 °C

Výsledný roztok polymeru má obsah pevných podílů 41,7 %. Na základě GPC je $M_w = 3\ 501$ a $M_n = 3\ 520$. Obsah zbytkové kyseliny akrylové je 0,001 % a zbytkové CDC 4,4 %.

Příklad 16

Do dvoulitrové čtyřhrdlé baňky, vybavené mechanickým míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a přívodů pro postupné přidávání monomeru a roztoku iniciátoru se vloží 90,0 g deionizované vody, 62,5 g kyseliny maleinové, 67,07 g cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu, 5,0 g 0,15%ního (% hmotnostní) roztoku heptahydrátu síranu železnatého ve vodě, 1,3 g 0,15%ního (% hmotnostní) vodného roztoku síranu měďnatého a 117,5 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného. Obsah baňky se zahřeje na 95 °C. Připraví se dávka monomeru ze 112,5 g kyseliny akrylové, roztok iniciátoru ze 7,5 g persulfátu sodného, 41,6 g 30%ního (% hmotnostní) vodného peroxidu vodíku a 50,0 g deionizované vody. Do baňky se přidá 12,5 g dávky monomeru. Po dvou minutách se do baňky přidá 10,0 g roztoku iniciátoru. Obsah baňky se zahřeje na 100 °C. Zbytek monomeru a roztoku iniciátoru se lineárně a odděleně dávkuje do baňky za stálého míchání po dobu dvě hodiny a patnáct minut. Když je dávkování ukončeno, systém se udržuje na teplotě 100 °C po dobu 30 minut. Potom se systém ochladí na 60 °C.

Výsledný roztok polymeru má pH 4,6 a obsah pevných podílů 53,6 %. Na základě GPC je $M_w = 3\ 440$ a $M_n = 2\ 880$. Nebyla zjištěna žádná zbytková kyselina akrylová nebo 1,2,3,6-cis-tetrahydroftalanhydrid a zbytkové kyseliny maleinové bylo 272 ppm.

Příklad 17

Do litrové čtyřhrdlé baňky, vybavené mechnickým míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem přívodů propostupné přidávání monomeru a roztoku iniciátoru se vloží 50,0 g deionizované vody, 40,0 g kyseliny maleinové, 44,7 g cis-1,2,3,6-tetra-

hydroftalanhydridu, 6,0 g 0,15%ního (% hmotnostní) vodného roztoku heptahydrátu síranu železnatého, 1,3 g 0,15%ního (% hmotnostní) vodného roztoku síranu měďnatého a 87,0 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného. Obsah baňky se pak zahřeje na teplotu 91 °C. Připraví se roztok monomeru ze 145,0 g kyseliny akrylové a 100,0 g deionizované vody a roztok iniciátoru ze 7,5 g persulfátu sodného, 41,7 g 30%ního (% hmotnostní) vodného peroxidu vodíku a 50,0 g deionizované vody, Do baňky se přidá 15,0 g ledové kyseliny akrylové. po dvou minutách se do baňky přidá 10,0 g roztoku iniciátoru. Obsah baňky se pak zahřeje na 100 °C. Poté se za stálého míchání přidává do baňky během dvou hodin a třiceti minut odděleně a lineárně zbylý roztok monomeru a roztok iniciátoru. Když je přidávání ukončeno, přidá se 1,0 g persulfátu sodného, rozpuštěného v 5,0 g deionizované vody. Systém se udržuje po dobu třiceti minut na teplotě 100 °C. Potom se systém ochladí na teplotu 80 °C. Přidá se roztok 5,0 g disiřičitanu sodného, rozpuštěného ve 20,0 g deionizované vody. Systém se ochladí na 50 °C a pH se upraví ze 3,6 na 7,4 pomocí 164,0 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného.

Výsledný roztok polymeru má obsah pevných podílů 45,1 %. Na základě GPC je $M_w = 6\ 290$ a $M_n = 4\ 070$. Nebyla zjištěna žádná zbytková kyselina akrylová nebo 1,2,3,6-cis-tetrahydroftalanhydrid a zbytkové kyseliny maleinové bylo zjištěno 142 ppm.

Příklad 18

Postupuje se stejným způsobem jako v Příkladu 17, kromě toho, že se na začátku vloží do baňky 65,0 g deionizované vody, dále se na začátku do baňky přidá 75,0 g maleinanhydridu, 44,8 g cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu, 112,5 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného; monomerní roztok obsahuje 110,0 g ledové kyseliny akrylové, do baňky se při teplotě 97 °C přivádí 15 g ledové kyseliny akrylové. Pak se systém ochladí na teplotu 80 °C a přidá se roztok 3,0 g disiřičitanu sodného, rozpuštěného v 10,0 g deionizované vody. Poté se systém ochladí na teplotu 50 °C a hodnota pH se již neupravuje.

Výsledný roztok polymeru má hodnotu pH 4,1 a obsah pevných podílů 55 %. Na základě GPC je $M_w = 4\ 830$ a $M_n = 3\ 350$. Nebyla

zjištěna žádná zbytková kyselina akrylová nebo 1,2,3,6-cis-tetrahydroftalanhydridu a zbytkové kyseliny maleinové bylo 204 ppm.

Příklad 19

Do půllitrové čtyřhrdlé baňky, vybavené mechanickým míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a přívody pro postupné přidávání monomeru a roztoku iniciátoru, se vloží 31,9 g deionizované vody, 25,52 g kyseliny maleinové, 28,75 g 5-norbornen-2,3-dikarboxylanhydridu, 3,83 g 0,15%ního (% hmotnostní) vodného roztoku heptahydrátu síranu železnatého, 0,83 g 0,15%ního vodného roztoku síranu měďnatého a 55,51 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného. Obsah baňky se zahřívá na teplotu 95 °C. Připraví se roztok monomeru z 92,51 g kyseliny akrylové a 63,8 g deionizované vody, a roztok iniciátoru z 4,78 g persulfátu sodného, 26,60 g 30%ního (% hmotnostní) vodného peroxidu vodíku a 31,90 g deionizované vody. Do baňky se přidá 9,57 g ledové kyseliny akrylové. Po dvou minutách se do baňky přidá 6,38 g roztoku iniciátoru. Obsah baňky se zahřeje na teplotu 100 °C. Za stálého míchání se v průběhu dvou hodin a třiceti minut přivádí do baňky zbylý monomer a roztok iniciátoru. Po ukončení přidávání se přidá 1,0 g persulfátu sodného, rozpuštěného v 5,0 g deionizované vody. Teplota systému se udržuje po dobu 30 minut na 100 °C. Poté se systém ochladí na 80 °C. Přidá se roztok 5,0 g disiřičitanu sodného, rozpuštěného ve 20,0 g deionizované vody. Systém se pak ochladí na 50 °C a pH se upraví z 3,9 na 7,9 pomocí 100,0 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného.

Výsledný roztok polymeru má obsah pevných podílů 44,1 %. Na základě GPC je $M_w = 12\,500$ a $M_n = 4\,970$. Nebyly zjištěny žádné zbytkové monomery.

Příklad 20

Postupuje se stejným způsobem jako v Příkladu 17, kromě toho, že se na počátku vloží do baňky 40,0 g deionizované vody, na počátku se do reaktoru přidá 50,0 g maleinanhydridu, 22,3 g cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu, 78,6 g 50%ního

(% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného; monomerní roztok tvoří 160,0 g ledové kyseliny akrylové a 100,0 g deionizované vody.

Výsledný roztok polymeru má pH 3,4 a obsah pevných podílů 55,0 %. Na základě GPC je $M_w = 4\ 830$ a $M_n = 3\ 350$. Nebyla zjištěna žádná zbytková kyselina akrylová nebo 1,2,3,6-cis-tetrahydroftalanhydrid a zbytkové kyseliny maleinové bylo 204 ppm.

Hodnota pH se upravuje z 3,4 na 7,5 pomocí 175,8 g 50%ního vodného (% hmotnostní) hydroxidu sodného. Výsledný polymerní roztok má obsah pevných podílů 45,3 %. Na základě GPC je $M_w = 11\ 600$ a $M_n = 5\ 060$. Nebyla zjištěna žádná zbytková kyselina akrylová nebo 1,2,3,6-cis-tetrahydroftalanhydrid a zbytkové kyseliny maleinové bylo 64 ppm.

Příklad 21

Do litrové čtyřhrdlé baňky, vybavené mechanickým míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a přívodou pro postupné přidávání monomeru a roztoku iniciátoru se vloží 90,5 g deionizované vody, 126,75 g maleinanhydridu, 11,2 g cis-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu, 5,0 g 0,15%ního (% hmotnostní) vodného roztoku heptahydrátu síranu železnatého a 82,0 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného. Obsah baňky se zahřeje na teplotu 95 °C. Připraví se 280,0 g monomerního roztoku spojením 87,5 g ledové kyseliny akrylové, 87,5 g 50%ního (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného a 105,0 g deionizované vody. Připraví se roztok iniciátoru z 6,25 g persulfátu sodného a 66,7 g 30%ního (% hmotnostní) vodného peroxidu vodíku. Do baňky se přidá 28,0 g monomerního roztoku. Po dvou minutách se do baňky přidá 7,5 g roztoku iniciátoru. Obsah baňky se pak zahřeje na teplotu 100 °C. Za stálého míchání se během dvou hodin a patnácti minut, resp. dvou hodin a dvaceti minut přidá zbývající monomerní roztok a roztok iniciátoru. Po ukončení přidávání se teplota systému udržuje na 100 °C po dobu 30 minut. Potom se systém ochladí na teplotu 80 °C a přidá se 27,5 g 27,3%ního (% hmotnostní) vodného disiřičitanu sodného. Teplota se exotermicky zvýší na 88 °C. Poté se systém ochladí na 60 °C.

Výsledný roztok polymeru má pH 4,8 a obsah pevných podílů 44,7 %. Na základě GPC je $M_w = 3\ 230$ a $M_n = 2\ 540$. Obsah zbytkových kyselin maleinových bylo 64 ppm.

kové kyseliny akrylové je 6l ppm a zbytkové kyseliny maleinové 43l ppm.

V níže uvedené Tabulce 1 jsou uvedena hmotnostní procenta celkového monomeru takto: cyklohexenanhydrid je uveden jako "(a)", monoethylenicky nenasycené monomery jako "(b)" a popřípadě monoethylenicky nenasycené monomery jako "(c)". Hmotnostně průměrná relativní molekulová hmotnost (M_w) a početně průměrná relativní molekulová hmotnost (M_n) jsou určeny pomocí vodné gelové chromatografie za použití poly(akrylové kyseliny) jako standardu.

Tabulka 1

Příklad	Sloučenina (a)	Sloučenina (b)	Sloučenina (c)	M_w	M_n
1	10	90	0	21 200	8 950
2	20	80	0	12 900	8 010
3	10	90	0	6 020	4 850
4	5	35	60	3 230	2 540
5	10	40	50	4 770	3 060
6	10	35	45	3 380	2 540
7	75	25	0	1 900	1 750
8	10	90	0	16 600	6 570
9	10	90	0	112 000	24 000
10	10	90	0	284 000	9 400
11	10	90	0	76 600	15 800
12	10	90	0	19 900	7 160
13	10	90	0	3 780	2 640
14	20	80	0	7 440	3 890
15	30	70	0	6 600	3 520
16	30	45	25	3 440	2 880
17	20	64	16	6 290	4 070
18	20	50	30	4 830	3 350
19	20	64	16	12 500	4 970
20	10	70	20	11 600	5 060
21	20	80	0	5 270	

Vyhodnocení vlastností pro úpravu vody

Polymery podle tohoto vynálezu jsou užitečné jako aditiva při úpravě vody. Pro vyhodnocení jejich účinnosti se analyzuje jejich vzorek podle následující zkoušky.

Uhličitan vápenatý (CaCO₃) zkouška na anti-srážení

Následujícím způsobem se připraví tři zásobní roztoky:

1. Zásaditý roztok: 2,14 g NaHCO₃ a 1,35 g Na₂CO₃ se přidá do odměrné baňky a zředí se na celkový objem 2,00 litru deionizovanou vodou.
2. Tvrdý roztok (tj. roztok s vysokou tvrdostí vody, tedy vysokou koncentrací vápenatých a hořečnatých iontů): Do odměrné baňky se přidá 3,74 g CaCl₂.2H₂O a 1,53 g MgSO₄ a zředí se na celkový objem 2,00 litru. K tomuto roztoku se přidá pět kapek 2N-HCl.
3. Polymerní nebo fosforitanové roztoky: Vzorek polymeru (nebo 2-fosfonobutan-1,2,4-trikarboxalové kyseliny) se zředí na 0,1 % hmotnostní deionizovanou vodou a hodnota pH se upraví na 5,0 až 6,0 1%ním (% hmotnostní) vodným hydroxidem sodným.

Z výše uvedených třech zásobních roztoků se připraví:

1. Srovnávací roztok z 50 ml zásaditého roztoku a 50 ml tvrdého roztoku.
2. 100%ní inhibovaný roztok z 50 ml tvrdého roztoku a 50 ml deionizované vody.
3. Testovaný roztok z 50 ml alkalického roztoku, 50 ml tvrdého roztoku a 0,7 ml polymerního roztoku.

Do oddělených skleněných nádobek se dá srovnávací roztok, 100%ní inhibovaný roztok a testovaný roztok. Nádobky se vloží do vodní lázně s konstantní teplotou 54 °C a nechají se stát po dobu 20 hodin. Nádobky se pak vyjmou z lázně a jejich obsah se ihned filtruje přes 0,22 mikronový filtr do jiné čisté a suché nádoby. 40,0 g filtrovaného roztoku, 0,5 ml 0,05N-HCl a 0,1 g Calgonova značkového certifikovaného kalciového indikačního prášku (katalog # R-5293) se dá do Erlenmeyerovy baňky a titruje se Calgonovým značkovým certifikovaným tvrdým titračním roztokem (katalog # R-5011). Procenta CaCO₃ inhibice se počítají podle dále uvedeného vzorce, kde každá hodnota je počet mililitrů titračního roztoku, potřebného k dosažení konečného bodu vůči jiným roztokům:

$$\% \text{ CaCO}_3 \text{ inhibice} = 100 \times \frac{(\text{testovaný roztok}) - (\text{srovnávací roztok})}{(100\% \text{ní inhibovaný roztok}) - (\text{srovn. roztok})}$$

CaCO₃ inhibice vlastnost daného polymeru se měřila tímto způsobem a v Tabulce 2 je uveden průměr dvou výsledků:

Tabulka 2

Polymer z Příkladu	% CaCO ₃ inhibice	Standardní odchylka
17	70,9	6,08

Data, uvedená v Tabulce 2 ukazují, že polymery podle tohoto vynálezu jsou užitečná aditiva pro úpravu vody a jsou účinné pro inhibici tvorby uhličitanu vápenatého ve vodném systému.

Vyhodnocení rozpustnosti žiravin

Polymery podle tohoto vynálezu jsou užitečné pro čisticí roztoky, obsahující vysoká množství žiravin. Mnoho čisticích prostředků, jako detergenty pro mytí průmyslových lahví, detergenty pro čištění různých prostor, kapaliny pro čištění kovů, detergenty pro průmyslové a institucionální prádelny a čistírny, obsahují vysoká množství žiravin. Polymery jsou užitečné pro tyto prostředky jako dispergační činidla, maskovací činidla a činidla působící proti srážení; nicméně mnohé polymery nemohou být pro tyto aplikace použity, protože nejsou rozpustné. Polymery podle tohoto vynálezu prokazují rozpustnost ve vysoce žiravých roztocích. Rozpustnost v žiravých roztocích byla hodnocena následujícím způsobem:

Do skleněné nádoby o objemu 25 ml se přidá 50%ní (% hmotnostní) vodného hydroxidu sodného. K tomuto hydroxidu sodnému se přidá deionizovaná voda a vzorek polymeru a to tak, aby se získala finální koncentrace 10 % hmotnostních pevných podílů polymeru a 5, 10 nebo 30 % hmotnostních hydroxidu sodného. Roztok se míchá a pak se nechá stát předtím, než se provede pozorování a vyhodnocení. Výsledky shrnuje Tabulka 3, uvedená níže, kde "nerozpustný" znamená, že se buď utvoří sraženina nebo se získají oddělené fáze; "část. rozpustný" znamená, že roztok je zakalený, ale nejsou pozorovány fáze; "rozpustný" znamená, že se netvoří žádné fáze a že roztok je čirý. Prostředky, uvedené v Tabulce 3, mají uvedená % hmotnostní celkového monomeru, což je: cyklohexenanhydrid, uvedený jako "(a)", monoethylenicky nenasycené monomery, uvedené jako "(b)" a popřípadě monoethylenicky nenasycené monomery, uvedené jako "(c)".

Tabulka 3

Polymer z Příkladu	Prostředek			Množství žíraviny (% hmotnostní)		
	(a)	(b)	(c)	5	10	30
16	30	45	25	rozpustný	rozpustný	rozpustný
18	20	50	30	rozpustný	rozpustný	rozpustný
19	20	64	16	rozpustný	rozpustný	rozpustný

Srovnávací vzorky						
		65	35	nerozpustný	nerozpustný	část.roz- pustný
		70	30	nerozpustný	rozpustný	rozpustný
		75	25	nerozpustný	nerozpustný	nerozpustný

Údaje v Tabulce 3 ukazují, že polymery podle tohoto vynálezu jsou rozpustné při množstvích od 10 % hmotnostních při různých koncentracích žíraviny. U srovnávacích vzorků byly jako kopolymery použity kyselina akrylová (a) a kyselina maleinová jako složka (b).

Vyhodnocení účinku proti povlákání kotelním kamenem

Polymery podle tohoto vynálezu byly vyhodnoceny z hlediska kvantitativního posouzení účinku na usazování anorganických usazenin na tkaninách. Účinek vůči usazování byl vyhodnocen porovnáním údajů o nevypraných zpopelněných tkaninách s údaji o několikanásobně vypraných tkaninách a potom zpopelněných. Tkaniny z bavlny a ze směsi bavlny a neřezaného žebrovaného aksamitu se několikrát vyperou za typicky evropských podmínek (viz Tabulka 4).

Typické evropské podmínky se simulují následujícím způsobem:

Kenwood značka Mini-E pračky se naplní šesti litry užitkové vody. K vodě se přidá chlorid vápenatý a chlorid hořečnatý tak, aby výsledná tvrdost vody byla 300 ppm a v takovém množství, aby výsledný poměr iontů vápenatých a hořečnatých byl 3:1 počítáno jako uhličitan vápenatý. Pračky se naplní 500 g tkaniny včetně tkanin zcela z neřezané bavlny, bavlněnými látkami, tkaninami ze směsi bavlny a polyesteru a z polyesteru. Do

pračky se přidává detergent a pračka projde celým cyklem. Náplň se pere v celých deseti cyklech, přičemž se před každým cyklem dává přídavek detergentu. Další podmínky, které byly použity při praní při těchto experimentech, jsou uvedeny v Tabulce 4 níže. Složky v detergentním prostředku v Tabulce 4 jsou uvedeny jako hmotnostní díly (parts by weight = pdw) pokud nebude uvedeno jinak.

Údaje v níže uvedené Tabulce 5, znamenají obsah popela ve tkaninách celobavlněných a z bavlny/řezaný aksamit po cyklech za evropských podmínek. Vzorčky tkanin se celou noc suší při teplotě místnosti. Potom se tkaniny zváží a vloží se do muflové pece značky Thermolyne (model číslo 30400) na dobu 6 až 7 hodin za teploty 800 °C za přítomnosti vzduchu. Po ochlazení na teplotu místnosti se zváží zbylý popel. Hodnoty uvedené dále v Tabulce 5, udávají procenta hmotnosti původního vzorku tkaniny, z níž byl získán zbylý popel po zpracování v peci (průměrováno na tři tkaniny podle experimentu).

Tabulka 4 - Typické evropské podmínky praní

Aparatura	Kenwood Mini-E pračka
Teplota	90 °C
Tvrdość vody	300 ppm
Promíchávání	Intenzivní
Množství vody	6 litrů
Prací cyklus	30 minut
Dávka detergentu	6,5 g na 1 litr vody
<u>Typický evropský detergentní prostředek použitý pro vyhodnocení polymeru na účinek proti povlákání kotelním kamenem</u>	
<u>Složka detergentu</u>	<u>pbw (hmotnostní díly)</u>
Uhličitan sodný	12,5
Zeolit A	16,7
Kyselina stearová	2,5
LAS	7,8
Tergitol 24-L-60	2,5
Síran sodný	37,5
Křemičitan sodný	2,2
Peroxoboritan sodný	16,7
Silikonový odpěňovač	1,7
Polymer	4,0 % hmotnostní

Tabulka 5 - Obsah popela

Polymer	Bavlna	Standardní odchylna	Bavlna/řezaný akşamit	Standardní odchylna
Žádný	2,62	0,12	2,94	0,05
6	2,18	0,08	2,33	0,05
13	2,19	0,03	2,41	0,06
21	1,91	0,08	2,32	0,05

Údaje v Tabulce 5 ukazují, že polymery podle tohoto vynálezu jsou účinné pro prevenci proti povlékání tkanin kotelním kamenem.

Testování na myčkách nádobí

Polymery podle tohoto vynálezu se vyhodnocují jako aditiva pro detergenty pro automatické myčky nádobí následujícím způsobem.

Způsob testování

Při testech na myčkách nádobí se používá modifikovaná verze A.S.T.M. způsobu D 3556-85, Standardní testovací způsob pro usazování na skleněných výrobcích během mechanického mytí nádobí. Tento testovací způsob obsahuje pro měření účinnosti detergentů pro automatické mytí nádobí v myčkách, používaných v domácnosti, a to hodnocením event. filmu nebo skvrn na skleněných výrobcích. Do myčky se na tři cykly dají skleněné sklenice, přičemž jsou znečištěné stopami jídla. Vizually se pak porovnává, nakolik jsou na sklenicích po působení daných detergentů patrné skvrny a film na povrchu.

Pro provedení testu mytí se použila automatická myčka nádobí značky Kenmore. Na stojan v dolní části se nahodile umístí 14 až 18 talířů a na vrchní stojan se nahodile umístí několik pohárů a šáleků. Na stojan ve vrchní části se nahodile umístí čtyři nové sklenice o hmotnosti 283 g jako testované sklenice. Skvrny, které se použily pro testování, byly tvořeny 30 g směsí z 80 % margarínu značky Parkay a 20 % netučného sušeného mléka. Množství znečištění použité pro každý test bylo obvykle 40 g pro první mytí.

Na začátku testu se potřebné množství znečištění namazalo přes talíře, umístěné na dolním stojanu, detergent pro prv-

ní cyklus se umístí do nádoby pro dispergování detergentního prostředku a myčka se spustí. Normální cyklus sestává z mytí, oplachování, druhého mytí a dvojnásobného oplachování, po němž následuje sušení za tepla. Na začátku druhého mytí se myčka otevře a přidá se druhý podíl detergentu. Při přidávání druhé dávky detergentu se již nepřidává znečišťující směs. Při oplachování po druhém mytí se použije doporučená dávka oplachovací pomůcky značky Calgonit (produkt Benckiser AG). Teplota přiváděné vody se udržuje na 54 °C. Do přiváděné vody se přidává chlorid vápenatý a chlorid hořečnatý v takovém množství, aby výsledná tvrdost byla 400 ppm a poměr vápenatých iontů ku hořečnatým iontům byl 3:1, počítáno na uhličitan vápenatý. Myčka pak prochází kompletním běžným cyklem, včetně doby sušení. Tento způsob se následně opakuje po pět úplných cyklů pro každý soubor sklenic.

Když se ukončí finální cyklus sušení, dvířka myčky se otevřou, vyjmou se čtyři sklenice a vyhodnocují se na výskyt filmů a znečišťujících skvrn. Testované sklenice se hodnotí tak, že se umístí do osvětlené skříňky s fluorescenčním světlem. Sklenice se hodnotí podle následující stupnice a stanovený průměr je uveden níže v Tabulce 6:

Tabulka 6

Pokrytí filmem	Zašpinění
0 žádný film	0 žádné zašpinění
1 zřetelné nepokrytí	1 nahodilé
2 lehké	2 1/4 sklenice
3 mírné	3 1/2 sklenice
4 silné	4 celkové znečištění

Složení testovaného detergentu (% hmotní pevných podílů)

Detergentní prostředek

20 % uhličitanu sodného

20 % BRITESIL^R H₂O Polysilicate (SiO₂:Na₂O 2,0:1)

10 % citratu sodného.2H₂O

15 % perboratu sodného.4H₂O

0,5 % enzymu (esperazy)

3 % neiontové povrchově aktivní látky

21,5 % síranu sodného

5 % polymeru (pokud není jinak specificky určeno)

Tabulka 6 (pokračování)

Polymer	Stanovení filmu	Stanovení znečištění
žádný	2,0	0,0
21	0,0	0,0
6	0,0	0,0
7	0,25	0,0
žádný ⁺	1,0	1,0
2 ⁺	0,0	1,0

⁺ Experimenty byly prováděny s poměrem vápenatých iontů ku hořečnatým iontům 2:1, počítáno jako uhličitan vápenatý a nebyla použita žádná pomůcka pro oplachování.

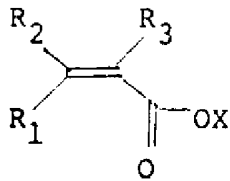
Data, uvedená v Tabulce 6, ukazují užitečnost polymerů podle tohoto vynálezu pro detergenty pro automatické myčky nádobí.

Průmyslová využitelnost

Vodorozpustné adiční polymery z cyklohexenanhydridů, které jsou v tomto vynálezu popsány, jsou užitečné jako aditiva detergentů pro úpravu vody. Výhodné použití je zejména pro úpravu vody do vařáků, chladicích věží, myček a podobně.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vodorozpustný polymerní prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako polymerní jednotky obsahuje:
 - (a) 3 až 95 % hmotnostních alespoň jednoho cyklohexenanhydridu nebo jeho soli s alkalickým kovem nebo jeho amonné soli;
 - (b) 5 až 97 % hmotnostních alespoň jedné:
 - (i) sloučeniny obecného vzorce


 - (ii) akrylamidu a/nebo substituovaného akrylamidu; a popřípadě
 - (c) až 90 % hmotnostních alespoň jednoho monoethylenicky nenasyceného monomeru , který je alespoň částečně vodorozpustný a polymerizovatelný s (a) a (b).

2. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený cyklohexenanhydrid je 1,2,3,6-tetrahydroftalanhydrid, 3,6-epoxy-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydrid, 5-norbornen-2,3-dikarboxylanhydrid, bicyklo[2.2.2]-5-okten-2,3-dikarboxylanhydrid, 3-methyl-1,2,6-tetrahydroftalanhydrid nebo 2-methyl-1,3,6-tetrahydroftalanhydrid, s výhodu 1,2,3,6-tetrahydroftalanhydrid nebo 5-norbornen-2,3-dikarboxylanhydrid.

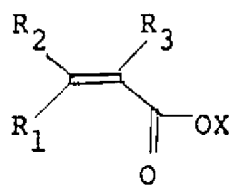
3. Prostředek podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že (b) obsahuje alespoň jednu sloučeninu ze skupiny, kterou tvoří: kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselina krotonová, kyselina vinyloctová nebo jejich soli s alkalickými kovy nebo jejich amonné soli;

methylakrylat, ethylakrylat, butylakrylat, methylmethakrylat, ethylmethakrylat, butylmethakrylat nebo isobutylmethakrylat; hydroxyethylakrylat, hydroxypropylakrylat, hydroxyethylmethakrylat, hydroxypropylmethakrylat; akrylamid, methakrylamid, N-terc.butylakrylamid, N-methylakrylamid, N-methylakrylamid, N,N-dimethylakrylamid nebo 2-akrylamid-2-methylpropansulfonová kyselina nebo jejich soli s alkalickými kovy nebo jejich amonné soli, s výhodou pak kyselina akrylová nebo kyselina methakrylová nebo jejich soli s alkalickými kovy nebo jejich amonné soli.

4. Prostředek podle kteréhokoliv předcházejícího nároku, v y z n a č u j í c í s e t í m, že (c) je alespoň jedna sloučenina ze skupiny, kterou tvoří: kyselina maleinová, maleinanhydrid, kyselina itakonová, kyselina mesakonová, kyselina fumarová, kyselina citrakonová, akrylonitril, methakrylonitril, allylalkohol, kyselina allylsulfonová, kyselina allylfosforitá, kyselina vinylfosforitá, kyselina isopropenylfosforitá, fosfoethylmethakrylat, N-vinylpyrrolidon, N-vinylformamid, N-vinylimidazol, vinylacetat, styren, kyselina styrenulfonová nebo kyselina vinylsulfonová nebo jejich soli, s výhodou maleinanhydrid, kyselina maleinová nebo kyselina itakonová nebo jejich soli.
5. Prostředek podle kteréhokoliv předcházejícího nároku, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymer má hmotnostně průměrnou relativní molekulovou hmotnost od 500 do 500 000, s výhodou od 750 do 250 000 a nejvýhodněji od 1 000 do 100 000.
6. Prostředek podle kteréhokoliv předcházejícího nároku, v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství (a) je od 5 do 90 % hmotnostních, s výhodou od 10 do 85 % hmotnostních.
7. Způsob přípravy vodorozpustných polymerů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje: polymerování monomerní směsi za přítomnosti vody a alespoň jednoho polymeračního

iniciátoru při teplotě alespoň 25 °C, kde monomerní směs obsahuje jednotky (a), (b) a (c) tak, jak jsou definovány v nárocích 1 až 6.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že složka (a) je přítomna v reaktoru a složky (b) a (c) se dávkuje do reaktoru po dobu od pěti minut do pěti hodin, s výhodou od třiceti minut do čtyř hodin a nejvýhodněji od jedné hodiny do třech hodin.
9. Způsob podle nároku 7 nebo 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že teplota je od 25 °C do 110 °C, s výhodou od 40 °C do 105 °C.
10. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 7 až 9, dále v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do reakční směsi dávkuje neutralizační roztok, přičemž neutralizační roztok je s výhodou vodný roztok hydroxidu sodného.
11. Detergentní přísada, přísada pro úpravu vody nebo minerální dispergační prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje polymerní prostředek tak, jak je definovaný v kterémkoliv z nároků 1 až 6.



(I)