



(19) Országkód

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(21) A bejelentés ügyszám: P 97 02121  
(22) A bejelentés napja: 1995. 11. 07.  
(30) Elsőbbségi adatok:  
P 44 39 978.2 1994. 11. 09. DE  
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 95/04376  
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 96/15165

(40) A közzététel napja: 1998. 03. 02.  
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1998. 11. 30.

(11) Lajstromszám:

**215 236 B**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

**C 08 F 220/00**  
C 11 D 3/37

(72) Feltalálók:

Heidel, Klaus, Marl (DE)  
Krause, Frank, Kleve (DE)  
Ruback, Wulf, Dülmen (DE)

(73) Szabadalmas:

Stockhausen GmbH. & Co. KG; Krefeld (DE)

(74) Képviseelő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,  
Budapest

(54)

### **Eljárás terpolimerek előállítására**

#### **KIVONAT**

A találmány tárgya eljárás terpolimerek előállítására vi-  
zes közegben végzett gyökös polimerizálással, amely-  
nek során *a* komponensként monoetilénesen telítetlen  
4–6 szénatomos dikarbonsavat vagy ennek alkálifém-  
és/vagy ammóniumsóját készítik elő, *b* komponensként  
egy monoetilénesen telítetlen 3–5 szénatomos mono-  
karbonsavat, ennek alkálifém- és/vagy ammóniumsóját

adagolják, és *c* komponensként egy szabad karboxil-  
csoporttól mentes, etilénesen telítetlen monomert készí-  
tenek elő és/vagy adagolnak, ahol az *a* és *b* komponen-  
sek együtt legfeljebb 30–80 mol% mennyiségben só  
formájában vannak, amelynél a polimerizálást 0,1–5 tö-  
meg% ismert anionos és/vagy nemionos tenzid jelenlé-  
tében végzik.

A találmány tárgya javított eljárás terpolimerek előállítására

- a) monoetiléniesen telítetlen 4–6 szénatomos dikarbonsavakból,
- b) monoetiléniesen telítetlen 3–5 szénatomos monokarbonsavakból, és
- c) szabad karboxilcsoporttól mentes, olefinesen telítetlen monomerből

vizes közegben végzett, gyökösen iniciált kopolimerizálással.

A karboxilcsoportokat tartalmazó terpolimerek többsége biológiailag jól lebontható, és ezért ezeket elszűrülés- és lerakódásgátló adalékanyagként alkalmazzzák foszfátmentes és csökkentett foszfát tartalmú mosó- és tisztítószerekben. Csökkentett foszfát tartalmú mosó- és tisztítószer az, amelyek legfeljebb 25 tömeg% nátrium-foszfátot tartalmaznak.

A kereskedelemben elsősorban az olyan foszfátmentes vagy csökkent foszfát tartalmú termékek terjedtek el, amelyek felületaktív anyagok mellett vízben oldhatatlan, zeolit vagy rétegszilikát alapú ioncserélőket tartalmaznak úgynevezett vázanyagként (építőként). Mivel ezek a szilikátok speciális tulajdonságaik miatt egyedül nem képesek a foszfátok helyettesítésére, ezek hatását vízben oldódó adalékanyagokkal javítják. Ezek a vízben oldódó adalékanyagok elsősorban karboxilcsoport-tartalmú vegyületek, így citromsav vagy nitriltriécetsav, valamint karboxilcsoportokat tartalmazó polimerek és ezek sói. Ezeket az adalékanyagokat segédépítőknak nevezik. Gazdasági jelentősége ebben az összefüggésben az akrilsav homopolimerjeinek, valamint az akrilsav és maleinsav kopolimerjeinek van, amelyek móltömege mintegy 30 000–120 000.

Akrilsav/maleinsav kopolimerek gyökösen iniciált kopolimerizálásával vizes közegben történő előállítását ismerteti az EP 0.075.820 számú irat. Az ilyen polimerizációs eljárás vizes oldatban különösen alkalmas mosópolimerek előállítására, mivel a terméket olyan formában kapják, amelyben közvetlenül vizes rendszerekben felhasználható.

A vizes oldatban rosszul polimerizálható maleinsav, illetve maleinsav-alkálifém-sók alkalmazása részben attól függ, hogy a karbonsavak a polimerizáció során milyen mértékben neutralizálódnak. Ez a mérték az EP 0.075.820 számú irat szerint előnyösen 20–80%. Az így kapott kopolimer legfeljebb 1,5% monomerdikarbonsavat tartalmaz.

Az ilyen kopolimerek, amelyeket polikarboxilátnak is neveznek, a *Tenside Surfactants Detergents* 24, 366–369 (1987) szerint a tisztítóberendezésekben biológiailag csak kismértékben bomlanak le. A tisztítóiszapban ezért feldúsulnak a polikarboxilátok, ami ökológiai bizonytalanságot okoz a tisztítóiszap értékesítése, tárolása vagy talajra történő kihordása során.

A mosószer-adalékanyagoknál ezért szükség van biológiailag jobban lebontható polikarboxilátokra.

Az EP 0.497.611 számú irat olyan terpolimereket ismerteti, amelyeket 10–70 mol% telítetlen monokarbonsavból, így akrilsavból, 15–55 mol% telítetlen dikarbonsav-anhidridből, így maleinsav-anhidridből és

15–55 mol% vinil-acetátból, vinil-éterből vagy vinilén-karbonátból állítanak elő. A terméket végül parciálisan hidrolizálják, elszappanosítják vagy oxidálják, amelyek során biológiailag jobban lebontható terpolimert kapnak.

Mivel az utoljára említett monomerek vízben rosszul oldódnak, a polimerizálást szerves oldószerben végzik. Az EP 0.497.611 számú iratban ezenkívül utalnak a vizes közegben végzett polimerizálás hátrányaira. Ilyen például a vízben rosszul oldódó monomerek erősen korlátozott beépülése. Emellett a vinil-acetát részben nem kívánatos acetaldehiddé alakul.

Másrészről azonban a szerves közegben végzett polimerizálás után további feldolgozási lépésekre van szükség. Ilyen például a kapott termék szerves oldószertől történő elválasztása, szagmentességig történő szárítása, valamint a terpolimer vizes, szagmentes oldatának külön előállítása az utólagos elszappanosításhoz és adott esetben szükséges oxidáláshoz.

Szükség lenne ezért olyan polimerizációs eljárás kidolgozására, amely szerves oldószer alkalmazásától mentes.

Vinil-acetát vizes oldatban történő homo- és kopolimerizálása során a Houben–Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, 14/1. kötet, *Makromolekulare Stoffe* I, 909–912. oldal (1961) szerint hidrolízis is lejátszódik, amelynek során acetaldehid keletkezik, és ez a polimerizációs eljárást szabályozza vagy gátolja. A hidrogén-peroxid koncentrált formában stabilizálja a vinil-acetátot, és így az átalakulást késlelteti. Emellett előnyös, ha a vinil-acetát polimerizálását szűk, pH = 4–5 tartományban és a vinil-acetát forráspontján (72 °C) végzik.

Az EP 0.075.820 szerint a monomerelegy akár 20 tömeg% vinil-acetátot is tartalmazhat. A polimerizációs körülmények azonban vizes oldat, iniciátor hidrogén-peroxid, és az előnyösen 100–130 °C között megválasztott polimerizációs hőmérséklet esetében a vinil-acetát beépülése szempontjából nem optimális.

Az US 3.887.480 számú irat terpolimerek előállítását ismerteti (met)akrilsavból, maleinsavból és vinil-acetátból vizes közegben. Ennek során a vinil-acetát mennyisége 20–45 mol%. A polimerizálás során szokatlanul nagy mennyiségű, az összes monomerre vonatkoztatva több mint 17 tömeg% perszulfátot alkalmaznak polimerizációs iniciátorként. A példák szerint a vinil-acetát visszafolytatás közben történő polimerizálásának fenntartásához mintegy 30 tömeg% iniciátorra, és gyorsítóként további nagy mennyiségű nátrium-biszulfitra van szükség.

Az itt említett gazdaságtalanul nagy mennyiségű iniciátor hátrányos. Emellett, viszonylag kis móltömegű (500–30 000, elsősorban 3000–15 000) terpolimert állítanak elő. Az általában elért móltömeg kisebb, mint a foszfátmentes mosószerekben alkalmazott lerakódásgátló polikarboxilát-adalékanyagok esetében szükséges és kívánatos.

Az EP 0.398.724 számú irat kopolimerek előállítását ismerteti 3–65 tömeg% telítetlen dikarbonsavból és 97–35 tömeg% telítetlen monokarbonsavból vagy telí-

tetlen, karboxilcsoportoktól mentes monomerekből. A példák szerint maleinsavból, akrilsavból és kis mennyiségű vinil-acetátból álló terpolimert állítanak elő vizes fázisban. Ennek során az összes monomert az iniciátorral együtt forró vízbe adagolják.

Ez az eljárás a kis reakcióképességű monomerek, így maleinsav esetében gazdaságtalan. Emellett viszonylag nagy mennyiségű, előnyösen 0,5–20 tömeg% iniciátorra és fémsóaktivátorra van szükség.

A találmány feladata mosószerek adalékanyagaként, elsősorban segédépítőként alkalmazható és biológiai jól lebontható polimer előállítása vizes közegben nagy mennyiségű iniciátor és fémsóaktivátor alkalmazása nélkül.

A találmány értelmében úgy járunk el, hogy dikarbonsavat, ennek alkálifém- vagy ammóniumsóját vagy a dikarbonsav és sói elegyét előkészítjük, ehhez monokarbonsavat, ennek alkálifém- vagy ammóniumsóját vagy monokarbonsav és sói elegyét adagoljuk, a karboxilcsoportoktól mentes monomert előkészítjük vagy hozzáadagoljuk, vagy részben előkészítjük és hozzáadagoljuk, amelynek során a mono- és dikarbonsav együtt 30–80 mol% értékben semlegesítve van, vagyis só formájában fordul elő. A találmány értelmében a polimerizálást 0,1–5 tömeg% ismert anionos és/vagy nem-ionos tenzid jelenlétében végezzük.

Monoetilénesen telítetlen dikarbonsavként alkalmazható például maleinsav, fumársav, itakonsav vagy mezakonsav. Alkalmazhatók anhidridek is, amelyek vizes közegben a megfelelő dikarbonsavvá hidrolizálódnak. Előnyösen maleinsavat vagy maleinsav-anhidridet használunk.

Monoetilénesen telítetlen monokarbonsavként alkalmazható például akrilsav, metakrilsav, krotonsav, vinil-ecetsav, angelikasav és tiglinsav. Alkalmazhatók továbbá a fent említett dikarbonsavak félészterei, ahol az észter alkilcsoportja 2–4 szénatomos. Előnyösen használható az akrilsav és metakrilsav.

Alkálifémsóként alkalmazható például nátriumsó és káliumsó. Ammóniumsóként szerves aminok sói is használhatók. Az ilyen aminokra példaként említhetők az alkilcsoportonként 1–4 szénatomos trialkil-aminok, a hidroxilamin, valamint az alkilcsoportonként 1–4 szénatomos mono-, di- és trialkil-aminok. A sók előállítása során alkalmazhatók szerves aminok elegyei is.

A mono- és dikarbonsavat együtt előnyösen 40–60 mol% mennyiségben só formájában alkalmazzuk a polimerizáláshoz.

Eljárhatunk úgy, hogy a dikarbonsavat só formájában és a monokarbonsavat szabad formában vagy részben semlegesítve alkalmazzuk, amikor is a dikarbonsav semlegesítésének mértéke nagyobb vagy legfeljebb azonos a monokarbonsav semlegesítésének mértékével. Különösen előnyösen alkalmazhatók a közel azonos mértékben semlegesített mono- és dikarbonsavak, ahol a polimerizációs közeg általában pH = 4–5 értéket mutat.

Szabad karboxilcsoporttól mentes, etilénesen telítetlen monomerként alkalmazható például vinil-acetát, vinil-éter, vinil-glikol, hidroxil-etil- és hidroxil-propil-

akrilát, (met)akrilsav-metil-észter és vinilén-karbonát. Ilyen típusú monomerként előnyösen használható a vinil-acetát.

Ezt a monomert *c* komponensként részben előkészítjük, részben adagoljuk. Eljárhatunk például úgy, hogy a *c* komponens 5–50%-át a kis mennyiségű iniciátorral együtt azonnal az előkészített dikarbonsav-komponenshez adjuk hozzá. Eljárhatunk úgy is, hogy a vízben oldódó *b* monomert kevés, vízben oldódó *c* monomertel tenzidek jelenlétében stabil monomeremulzióvá alakítjuk, és ezt egy adagolóedényből a dikarbonsavhoz adjuk. Ily módon az adagolási áramok számának csökkentésével az eljárás egyszerűsíthető.

A monomerelegyre vonatkoztatva az *a* komponens előnyösen 20–50 tömeg%, a *b* komponens előnyösen 30–70 tömeg%, és a *c* komponens előnyösen 20–40 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk. A megadott mennyiségű adatok az *a* és *b* komponens esetében a szabad di-, illetve monokarbonsavra vonatkoztatva. A *c* komponens előnyösen 25–35 tömeg% mennyiségben használjuk.

Felületaktív anyagként elsősorban anionos és nem-ionos tenzideket vagy ezek elegyét használjuk.

Anionos tenzidként alkalmazható például nátrium-alkil-benzol-szulfonát, alkán-szulfonát, zsírkohol-szulfát és zsírkohol-poliglikol-éter-szulfát. Előnyös példaként említhető a 8–12 szénatomos alkil-benzol-szulfonát, 12–16 szénatomos alkán-szulfonát, így nátrium-dodekán-szulfonát, 12–16 szénatomos alkil-szulfát, így nátrium-lauril-szulfát, 12–16 szénatomos alkil-szulfó-szukcinát, és szulfatált és etoxilezett 12–16 szénatomos alkanol. Alkalmazhatók továbbá szulfatált zsírsav-alkanol-amidok, alfa-szulfó-zsírsav-észterek, zsírsav-monogliceridek, és 1–4 mol etilén-oxid primer vagy szekunder zsírkoholokkal vagy alkil-fenolokkal képzett reakciótermékei. Előnyösen alkalmazhatók továbbá 3–20 mol etilén-oxid, 12–16 szénatomos zsírkoholokkal vagy 8–12 szénatomos mono- vagy dialkil-fenolokkal képzett karboximetilezett reakciótermékei, valamint etoxilezett 12–16 szénatomos zsírkoholok foszforsav rész-észterei.

Kismolekulájú, nem-ionos tenzidekre példaként említhetők 3–40 mol etilén-oxid és 1 mol zsírkohol, alkil-fenol, zsírsav, zsíramin, zsírsav-amid, alkán-szulfonamid vagy szorbitán-zsírsav-észter, amelyek HLB-értéke 8–18, túlnyomórészt vízben oldódó reakciótermékei. Különösen előnyösen alkalmazhatók 5–16 mol etilén-oxid és kókusz- vagy faggyú-zsírkohol, oleil-alkohol, 8–18 szénatomos szintetikus alkohol, valamint alkilrészében 6–14 szénatomos mono- vagy dialkil-fenol reakciótermékei.

Az etoxilezett termékek adott esetben további, legfeljebb 90 tömeg% propilén-oxidot tartalmazhatnak az alkilén-oxid összetartalmára vonatkoztatva. A kondenzált formában etilén-oxidot és propilén-oxidot tartalmazó reakciótermékek adott esetben további, legfeljebb 50 tömeg% butilén-oxidot tartalmazhatnak az alkilén-oxid össz mennyiségére vonatkoztatva.

Nem-ionos tenzidként előnyösen alkalmazhatók továbbá a 4–18 szénatomos alkilcsoportokkal módosított

alkil-poliglükózidok, amelyek oligomerizálási foka 1–10 glükózegység, továbbá az említett alkil-poliglükózidok etilén-oxiddal kapott, vízben oldódó alkoxilezett termékei.

Polimer nem-ionos felületaktív anyagként alkalmazható például metilezett, etilén-oxiddal vagy propilén-oxiddal alkoxilezett, valamint karboxi-metilezett, vízben oldható cellulóz- vagy keményítőszármazék, így metil-cellulóz, hidroxil-etil- vagy hidroxil-propil-cellulóz vagy karboxi-metil-cellulóz.

Alkalmazható továbbá részben elszappanosított polivinil-acetát, ahol az elszappanosítás mértéke 50–95%, valamint vinil-acetát és polietilén-glikol ojtott polimerje.

A felületaktív anyagot általában 0,1–5 tömeg%, előnyösen 0,5–2 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk a monomerelegyre vonatkoztatva. A polimerizálás során előnyösen a dikarbonsavval együtt adagoljuk.

A polimerizálást előnyösen anionos vagy nem-ionos tenzid vagy ilyen tenzidek elegye jelenlétében végezzük.

Gyökkepző iniciátorként alkalmazható például hidrogén-peroxid 0,5–5 tömeg% mennyiségben a monomerelegyre vonatkoztatva. Alkalmazható továbbá nátrium-, kálium- vagy ammónium-peroxo-diszulfát önmagában vagy hidrogén-peroxiddal együtt. A peroxo-diszulfátot előnyösen 0,2–2 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk a monomerelegyre vonatkoztatva, és a maleinát monomerhez vagy a lezárt edényben található polimerizációs elegyhez adagoljuk, és ezt a maradék monomerek mennyiségének csökkentéséhez további 0,5–2 órán keresztül melegítjük.

Alkalmazhatók továbbá a vizes közegben végzett gyökös polimerizálásnál szokásos szabályozóanyagok, így tiol-glikolsav vagy merkaptó-etanol, amelynek mennyisége a monomerelegyre vonatkoztatva 0,1–5 tömeg%, valamint a felhasznált iniciátor bomlási sebességét csökkentő redukálóanyagok, így nehézfémek, például réz, kobalt, mangán, vas, vanádium, nikkel vagy króm sói vagy komplexei, amelyek mennyisége nehézfémre számolva 0,5–10 ppm. A megadott mennyiségű vas már akkor is a reakcióelegybe kerülhet, ha a reakciót vasedényben végezzük. További adalékanyagként alkalmazható például aszkorbinsav, nátrium-szulfid, nátrium-biszulfid vagy nátrium-formaldehid-szulfoxilát (Rongalit), amelyek mennyisége a monomerelegyre vonatkoztatva 0,1–5 tömeg%.

A polimerizálás befejeződése után a felhasználási szempontok miatt a vizes polimerelegyet általában lúgosítjuk, előnyösen pH = 7–9 értékre állítjuk. A találmány szerinti megoldás egyik megvalósítási módja során a polimer éter- és észtercsoportjait a polimerizálás után elszappanosítjuk, amit általában egy móltömegcsökkentő oxidatív utókezelés követ.

Az éter- és észtercsoportok elszappanosításához a polimerelegyet lúgadalással pH = 9–11 értékre állítjuk, majd 0,5–7 órán keresztül 30–120 °C, előnyösen 50–100 °C hőmérsékleten melegítjük, végül szerves savval, így ecetsavval vagy ásványi savval, így kénsavval pH = 7–9 értékre állítjuk.

A mosószerben alkalmazott terpolimerek tulajdonságainak javítása érdekében bizonyos esetekben előnyös lehet, ha a semlegesített vagy elszappanosított terpolimer oldatot oxidatív utókezelésnek vetjük alá.

5 Ennek során a terpolimer oldathoz a szárazanyag-tartalomra vonatkoztatva 1–20 tömeg%, előnyösen 1–10 tömeg% oxidálószer, így hidrogén-peroxidot, terc-butil-hidroperoxidot vagy klór fehérítőlúgot adunk, és 0,5–2 órán keresztül 30–120 °C, előnyösen 50–80 °C hőmérsékleten melegítjük. Az oxidatív utókezeléssel csökkentjük a terpolimer K értékét és móltömegét, és így növeljük a hidofil szennyeződésekre vonatkozó diszpergálóképességet, ami a szennyeződésfelvő képesség egyik mértéke.

15 A semlegesítéssel és adott esetben elszappanosítással és oxidatív utókezeléssel kapott polimer oldat közvetlenül mosószer-adalékanyagként alkalmazható, amelynek során más, mosószerkomponenseket tartalmazó vizes oldattal elegyítjük, és a szokásos permtezési eljárással feldolgozzuk. Eljárhatunk úgy is, hogy a polimer oldatot az oldat bepárlásával száraz por formájában izoláljuk, és a por formájú mosószerbe bedolgozzuk.

20 A találmány szerinti eljárás vizes fázisban megvalósítható. Nagy mennyiségű iniciátorra és aktivátorra nincs szükség, és az eljárással nagy mennyiségű, vízben rosszul oldódó monomer polimerizálható.

A találmány szerint előállított terpolimer az EP 0.075.820 számú iratban ismertetett kopolimerhez képest csökkentett foszfát-tartalmú vagy foszfátmentes mosó- és tisztítószerekben segédépítőként alkalmazva azonos lerakódásgátló hatással rendelkezik, és emellett fokozott biológiai lebonthatósága 70–100%.

A polimerizálás során általában úgy járunk el, hogy 35 először előkészítjük az *a* komponensként szolgáló dikarbonsav vagy ennek sója vizes oldatát. Ezután 3–10 óra alatt hozzáadagoljuk a *b* komponensként szolgáló monokarbonsavat vagy ennek sóját, az iniciátort, előnyösen szintén vizes oldat formájában, valamint külön adagolással a *c* komponensként szolgáló, vízben rosszul oldódó monomert. A polimerizálás hőmérséklete általában 80–150 °C, előnyösen 90–120 °C. Ha a polimerizációs hőmérséklet meghaladja a *c* monomer forráspontját, akkor reakcióedényként nyomásálló edényt, így autoklávot alkalmazunk, amely keverővel, így horgony, lapát vagy többfokozatú, ellenáramú keverővel van ellátva.

A találmány szerinti eljárást tenzidek jelenlétében valósítjuk meg, az eljárás folyamatát tekintve oldatpolimerizálásnak felel meg. A tenzidek jelenlétében megvalósított találmány szerinti terpolimerizációs eljárás meglepő módon fokozottan, általában teljesen átlátszó, elszappanosított polimer oldatot eredményez. Emellett meggyorsul a vízben rosszul oldódó termonomerek beépülése, lecsökken a vinil-acetát acetaldehiddé történő hidrolizálódása, és csökken a maradék monomer mono- és dikarbonsavak mennyisége.

A találmányt közelebbről az alábbi példákkal mutatjuk be anélkül, hogy az oltalmi kör a példákra korlátozódna.

*Általános előírás terpolimerek maleinsavból, akrilsavból és vinil-acetátból történő előállítására:*

Egy horgonyos keverővel, manométerrel, három adagolónyílással és adagolószivattyúval, nitrogén- és vákuumvezetékekkel ellátott köpenyes acélreaktorba ionmentesített vízben felvett maleinsav-anhidridet készítünk elő, kevertetés közben 50 °C hőmérsékleten oldjuk, és 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid oldattal részben semlegesítjük, amelynek során a reakcióelegy hőmérséklete mintegy 80 °C értékre növekszik. A reaktort nitrogénnel háromszor  $3 \times 10^5$  Pa nyomásra állítjuk, és evakuáljuk. Ezek után a reakció-hőmérsékletre melegítjük.

#### *I. eljárásváltozat*

A maleinátelegyhez kevertetés közben hozzáadjuk a tenzidet. Ezután a maleinátelegyhez három külön adagolónyíláson keresztül egyenletesen hozzáadjuk a következő komponenseket:

- akrilsav, a megadott vízmennyiséggel hígítva és 50 tömeg%-os nátrium-hidroxiddal részben semlegesítve, adagolási idő 4 óra;
- vinil-acetát hígítatlan formában, adagolási idő 4 óra;
- iniciátor oldat, adagolási idő 4,5 óra.

#### *II. eljárásváltozat*

Kevertetés közben tenzidtartalmú monomerelegyet állítunk elő vízzel hígított és 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid oldattal részben semlegesített akrilsavból, vinil-acetátból és tenzidből. Ezt az emulziót egy adagolónyíláson keresztül 4 óra alatt hozzáadjuk a maleinát elegyhez. Ezzel egy időben 4,5 óra alatt iniciátor oldatot adagolunk az elegyhez.

Mindkét eljárásváltozatnál a monomeradagolás befejezése után a reakcióelegyet 2 órán keresztül 100 °C hőmérsékleten melegítjük. A kapott polimer oldatot lehűtjük, lefűvatjuk, és az alábbi eljárások egyikével feldolgozzuk:

#### *A feldolgozás: Semlegesítés*

100 g kapott polimer oldatot 100 g ionmentesített vízzel hígítunk, és 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid oldattal szobahőmérsékleten pH = 7,5 értékre állítjuk.

#### *B feldolgozás: Semlegesítés és elszappanosítás*

Az A módszerrel kapott semlegesített polimer oldathoz további 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid oldatot adunk pH = 11 érték eléréséig. Az elegyet ezután 5 órán keresztül visszafolyatás közben forraljuk. Végül lehűtjük, és ecetsavval pH = 7,5 értékre állítjuk.

#### *C feldolgozás: Semlegesítés, elszappanosítás és oxidálás*

100 g B módszerrel kapott elszappanosított polimer oldathoz 4 g 30 tömeg%-os hidrogén-peroxid oldatot adunk, és 3 órán keresztül visszafolyatás közben forraljuk, amikor is maradék peroxid már nem mutatható ki.

A polimer oldaton a következő vizsgálatokat végzzük el:

- Móltömeg, meghatározás gélpermeációs kromatográfiával.

- K-érték, meghatározás Fikentscher: *Cellulose-chemie*, 13, 60 (1932) szerint 1 tömeg%-os vizes oldatban 25 °C hőmérsékleten.
- Maradék monomertartalom szabad maleinsav, akrilsav és vinil-acetát vonatkozásában, meghatározás HPLC-eljárással.
- Össz-aldehidtartalom, meghatározás nátrium-biszulfit megkötés alapján. Ennek során oldhatatlan addíciós vegyület képződik. A felesleges biszulfitot jódagolással elbontjuk, majd a biszulfitaddíciós vegyületből felszabadítjuk az aldehidet, és ennek mennyiségét nátrium-hidrogén-karbonát hozzáadásával és kvantitatív jódtitrálással meghatározzuk.
- Kalcium-karbonát diszpergáló kapacitás (CKDK) mg  $\text{CaCO}_3/\text{g}$  értékben kifejezve Richter-Winkler: *Tenside Surfactants Detergents* 24(4), 213 (1987) szerint, amelynek során automata titrálóberendezéssel (Mettler DL 25, fotoelektróda) mérjük a zavarosodást. A CKDK-érték a lerakódásgátló hatás mértékegysége.
- E-extinkció 450 nm hullámhosszon, 1 cm vastagságú rétegben. A méréshez 40 g/l  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reagenst keverünk el 10 g/l vizsgált hatóanyag vizes oldatában, majd 24 órán keresztül ülepedni hagyjuk. A nagy extinkció nagy zavaroságot mutat, ami hidrofíl szennyezőanyagok vonatkozásában jó diszpergáló-, illetve szuszpendálóképességet jelent.
- Határfelületi feszültség mN/m mértékegységben 0,5 tömeg%-os polimer oldatban mérve paraffinolajjal szemben és 25 °C hőmérsékleten.

*Terpolimerek előállítása akrilsavból, maleinsav-anhidridből és vinil-acetátból 54,3:23,5:22,2 tömeg% felhasználási arányok mellett:*

*A összehasonlító példa (tenzid alkalmazása nélkül, I. eljárásváltozat)*

- A reaktorban 250 g maleinsav-anhidridet 600 g vízben oldunk, és 205 g 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid oldattal 50%-ban semlegesítjük. A polimerizálást 105 °C hőmérsékleten végezzük, amelynek során
  - 578 g akrilsavból, 400 g vízből és 321 g 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid oldatból álló, 50%-ban semlegesített akrilsavoldatot;
  - 237 g vinil-acetátot; és
  - 40 g nátrium-peroxo-diszulfátból és 150 g vízből álló iniciátoroldatot
 adagolunk. A kapott polimer oldat semlegesítése után világosbarna, zavaros, szúrós szagú oldatot kapunk, amelynek szilárdanyag-tartalma 26 tömeg%.

#### *1. példa (I. eljárásváltozat)*

- Az A összehasonlító példában leírt módon járunk el azzal a különbséggel, hogy a maleinátoldathoz 60 g 20 tömeg%-os nátrium-dodekán-szulfonát oldatot (MERSOLAT K30, Bayer AG., Leverkusen, Németország) adunk. A semlegesítés után világossárga, tiszta, legfeljebb enyhén szagos polimer oldatot kapunk, amelynek szilárdanyag-tartalma 26 tömeg%.

### 2. példa (I. eljárásváltozat)

Az A összehasonlító példában leírt módon járunk el azzal a különbséggel, hogy a maleinátoldathoz 25 g 12–14 szénatomos zsíralkohol-poliglikol-étert (MARLIPAL 1217, Hüls AG, Marl, Németország) adunk. A kapott polimer oldat semlegesítés után világossárga színű, áttetsző és nagyon enyhe szagot mutat.

### 3. példa (I. eljárásváltozat)

Az A összehasonlító példában leírt módon járunk el azzal a különbséggel, hogy 25 g szorbitán-polietilén-glikol-éter-dodekánsav-észtert (Tween 20, Atlas, Wilmington, DEL, USA) a maleinát oldathoz A semlegesített végtermék világos színű, tiszta és enyhe szaga vonatkozásában megfelel a 2. példa szerinti terméknek.

### 4. példa (I. eljárásváltozat)

Az A összehasonlító példában leírt módon járunk el azzal a különbséggel, hogy 25 g 88%-ban elszappanosított polivinil-acetátot (POVAL 220 E, Kuraray) adunk a maleinátoldathoz. A semlegesített polimer oldat világossárga és enyhe szagú.

### 5. példa (I. eljárásváltozat)

Az A összehasonlító példában leírt módon járunk el azzal a különbséggel, hogy 12 g (szilárd terméként számolva) karboxi-metilezett, 12–14 szénatomos zsíralkohol-polietilén-glikol-étert (MARLINAT CM 100, Hüls AG, Németország) adunk a maleinátelegyhez. A semlegesített polimer oldat világos színű, tiszta és enyhe szagú.

A semlegesített terpolimeroldatok jellemzőit az 1. táblázatban foglaljuk össze.

1. táblázat

| Pld. sz. | Maradék monomermennyiség (ppm) |     |         | Mól-tömeg | CKDK (mg/g) |
|----------|--------------------------------|-----|---------|-----------|-------------|
|          | MS                             | AS  | Aldehyd |           |             |
| A.       | 4290                           | 400 | 420     | 56 800    | 144         |
| 1.       | <100                           | 254 | 380     | 65 200    | 175         |
| 2.       | <100                           | 128 | 400     | 70 100    | 183         |
| 3.       | 140                            | 60  | 310     | 84 000    | 185         |
| 4.       | 160                            | 90  | 170     | 67 000    | 154         |
| 5.       | 400                            | 180 | 240     | 63 000    | 156         |

MS: maleinsav

AS: akrilsav

A fenti adatok kvantitatív módon mutatják a találmány szerinti tenzidadagolás pozitív hatását a maradék monomer mennyiségre és a CKDK értékre.

Az A összehasonlító példa, 1. és 2. példa szerint előállított semlegesített polimer oldatokat a B és C módszerekkel feldolgozzuk. Ennek során a polimer móltömege csökken (lásd a 2. táblázatot).

2. táblázat

| Pld. sz. | Feldolgozás | CKDK (mg/g) | Extinkció (E) | Határfelületi feszültség (N/m) | K-érték |
|----------|-------------|-------------|---------------|--------------------------------|---------|
| 5        | A.          | 144         | <10           | 27,5                           | 35      |
|          | B           | 142         | <10           | 28,5                           | 32      |
|          | C           | 143         | 30            | 31,0                           | 28      |
| 10       | 1.          | 175         | <10           | 9,0                            | 46      |
|          | B           | 161         | <10           | 11,5                           | 41      |
|          | C           | 160         | 40            | 26,5                           | 27      |
| 15       | 2.          | 183         | <10           | 9,5                            | 51      |
|          | B           | 181         | <10           | 18,0                           | 48      |
|          | C           | 155         | 45            | 19,5                           | 26      |

Az adatokból látható, hogy a találmány szerint előállított terpolimeroldat különböző utókezelések után is jobb CKDK-értéket mutat, mint az összehasonlító anyag, és emellett alacsonyabb határfelületi feszültséggel rendelkezik, és így mosószer-adalékanyagként előnyösebben alkalmazható. Oxidatív utókezeléssel javul a szennyeződésfelvevő képesség is.

*Terpolimer előállítása akrilsavból, maleinsav-anhidridből és vinil-acetátból  
46,6:31,1:22,3 tömeg% felhasználási arányok mellett:*

*B összehasonlító példa (tenzid alkalmazás nélkül)*

A reaktorba 330 g maleinsav-anhidridet 700 g vízben oldunk, és 270 g 50%-os nátrium-hidroxiddal semlegesítjük, majd 199 g vinil-acetátot (az össztömeg 50%-a) adunk hozzá. Ezután egymástól elkülönítve adagoljuk a következő komponenseket:

- 495 g akrilsavból, 300 g vízből és 275 g 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid oldatból álló, 50%-ban semlegesített akrilsavoldat;
- 119 g vinil-acetát; és
- 150 g 30 tömeg%-os hidrogén-peroxidból és 100 g vízből álló iniciátoroldat.

A polimerizálást 105 °C hőmérsékleten végezzük.

### 6. példa

A B összehasonlító példában leírt módon járunk el, azzal a különbséggel, hogy 60 g 20 tömeg%-os nátrium-dodekán-szulfonát oldatot (MERSOLAT K30) adagolunk a maleinátoldathoz.

### 7. példa

A 6. példában leírt módon járunk el, azzal a különbséggel, hogy a vinil-acetát adagolását az alábbiak szerint megváltoztatjuk:

60 g (az összmennyiség 25%-a) maleinátoldatot készítünk elő, és ehhez 178 g (az összmennyiség 75%-a) vinil-acetátot adagolunk.

A polimer oldatokat a B módszer szerint feldolgozva a következő tulajdonságokat kapjuk:

3. táblázat

| Pld. sz. | Maradék monomermennyiség (ppm) |     |         | Mól-tömeg | CKDK (mg/g) |
|----------|--------------------------------|-----|---------|-----------|-------------|
|          | MS                             | AS  | Aldehyd |           |             |
| B.       | 4500                           | 600 | 640     | 20 700    | 168         |
| 6.       | 400                            | 500 | 560     | 28 200    | 167         |
| 7.       | 214                            | 180 | 110     | 24 000    | 168         |

MS: Maleinsav

AS: akrilsav

Az adatok szerint a tenzid alkalmazása pozitív módon befolyásolja a polimerizálás során a monomerek maradék mennyiségét.

*Terpolimer-előállítás akrilsavból, maleinsav-anhidridből és vinil-acetátból*  
*42,4:35,5:22,1 tömeg% felhasználási arány mellett:*

*C összehasonlító példa (tenzid alkalmazás nélkül, II. eljárásváltozat)*

380 g maleinsav-anhidridből, 700 g vízből és 310 g 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid oldatból maleinátoldatot készítünk, és 105 °C hőmérsékletre melegítjük. Ezután monomerelegyet készítünk 237 g vinil-acetátból és 455 g akrilsavból, amit 300 g vízzel hígítunk, és 253 g 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid oldattal részben semlegesítünk, és amihez 150 g 30 tömeg%-os hidrogén-peroxidból és 100 g vízből álló iniciátoroldatot adagolunk. A polimerizálás során a reaktor belső nyomása 1 óra alatt  $2,3 \times 10^5$  Pa, 2 óra alatt  $3,5 \times 10^5$  Pa és 3 óra alatt  $4 \times 10^5$  Pa értékre növekszik. Ily módon egy sárgás, zavaros és szúrós szagú polimer oldatot kapunk, amelynek szilárdanyag-tartalma 46 tömeg%, K-értéke 26, aldehidtartalma 0,7 tömeg%, és CKDK-értéke  $253 \text{ CaCO}_3/\text{g}$ .

*8. példa (II. eljárásváltozat)*

A C összehasonlító példában leírt módon járunk el, azzal a különbséggel, hogy 22 g (szilárd anyagra számolva) karboxi-metilezett 13 szénatomos zsírsavalkohol-polietylén-glikol-étert (MARLOWET 4538, Hüls AG, Németország) adagolunk az akrilát-vinil-acetát monomer emulzióval. A polimerizálás során a reaktor belső nyomása 1 óra elteltével  $1,9 \times 10^5$  Pa, 2 óra elteltével  $3,1 \times 10^5$  Pa és 3 óra elteltével  $3,8 \times 10^5$  Pa értékre

növekszik. Így világossárga, tiszta polimer oldatot kapunk, amelynek szilárdanyag-tartalma 45 tömeg%, K-értéke 27, aldehidtartalma 0,22 tömeg%, CKDK-értéke  $290 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ .

A találmány szerinti 8. példa során tehát a nyomás kisebb mértékben emelkedik, mint a C összehasonlító példánál. Ez az adat a fokozott reakciósebességre utal.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás terpolimerek előállítására vizes közegben végzett gyökös polimerizálással, amelynek során *a* komponensként monoetilénese telítetlen, 4–6 szénatomos dikarbonsavat vagy ennek alkálifém- és/vagy ammóniumsóját készítjük elő, *b* komponensként egy monoetilénese telítetlen, 3–5 szénatomos monokarbonsavat, ennek alkálifém- és/vagy ammóniumsóját adagoljuk, és *c* komponensként egy szabad karboxilcsoporttól mentes, etilénese telítetlen monomert készítünk elő és/vagy adagolunk, ahol az *a* és *b* komponensek együtt legfeljebb 30–80 mol% mennyiségben, só formájában vannak, *azzal jellemezve*, hogy a polimerizálást 0,1–5 tömeg% ismert anionos és/vagy nem-ionos tenzid jelenlétében végezzük.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 20–50 tömeg% *a* komponens, 30–70 tömeg% *b* komponens és 5–40 tömeg% *c* komponens alkalmazunk.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 10–35 tömeg%, előnyösen 20–30 tömeg% *c* komponens alkalmazunk.
4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy dikarbonsavként maleinsavat, monokarbonsavként (met)akrilsavat és szabad karboxilcsoporttól mentes monomerként vinil-acetátot alkalmazunk.
5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az *a* és *b* komponens együtt 40–60 mol% mennyiségben, só formájában alkalmazzuk.
6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a polimerizálást a monomerek össztömegére vonatkoztatva 0,5–1 tömeg% tenzid jelenlétében végezzük.
7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a terpolimert a polimerizálás után elszappanosítással vagy elszappanosítással és oxidatív kezeléssel feldolgozzuk.