

2908/94

B. 701

Polimerek, eljárás e polimerek előállítására, valamint ilyen polimereket tartalmazó detergenskompozíciók

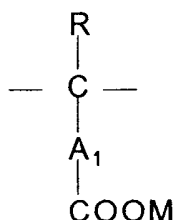
UNILEVER NV, Rotterdam, NL

70687

KIVONAT

A találmány szerinti polimer legalább két különböző típusú szerkezeti egységet,

i) (I) általános képletű csoportot tartalmazó szerkezeti egységeket



(I) ✓

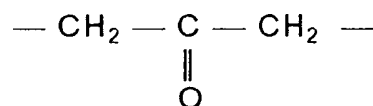
- amely képletben

R jelentése hidrogénatom, ~~1-3 szénatomos~~ alkil- vagy hidroxil-alkil-csoport vagy A₂-COOM általános képletű csoport, ahol

A₁ és A₂ jelentése egymástól függetlenül vegyérték-
kötés vagy ~~1-4 szénatomos~~ térköztartó csoport,

M jelentése hidrogénatom vagy szolubilizáló kation -
és

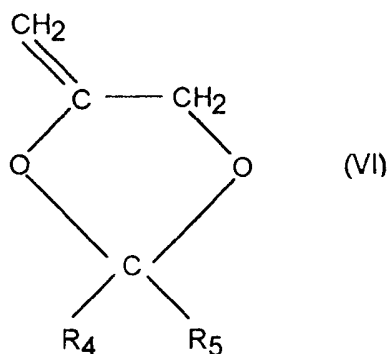
ii) (II) képletű szerkezeti egységeket



(II) ✓

tartalmaz.

A találmány tárgyköréhez tartozik a fenti polimerek előállítására szolgáló eljárás, amelynek során egy telítetlen karbonsavat vagy annak sóját vagy anhidridjét és egy (VI) általános képletű vegyületet



- amely képletben

R_4 és R_5 jelentése egymástól függetlenül szabad gyök iniciátor jelenlétében szabad gyököket stabilizáló szubsztituens -

kopolimerizálnak.

A találmány tárgyköréhez tartozik még olyan detergenskompozíció, amely legalább egy, detergensként hatásos vegyületet és detergensalkotó rendszert is tartalmaz, amely legalább részben a fenti polimerből áll.

helyettesítve

2908/94

Képviselő:

Közzététel

pelldy

A

24701

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

Budapest

**Polimerek, eljárás e polimerek előállítására, valamint ilyen
polimereket tartalmazó detergenskompozíciók**
UNILEVER NV, Rotterdam, NL

Feltalálók:

HALES Stephen G.

Willaston, GB

KHOSHDEL Ezat

Neston, GB

POLYWKA Robert

Guilden Sutton, GB

A nemzetközi bejelentési napja: 1993. 04. 07.

Elsőbbsége:

1992. 04. 09.

(9207795.7, GB)

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/GB93/00730

A nemzetközi közrebocsátás száma: WO 93/21243

Aktaszám: 80359-2227D/VO/LZs

A találmány új polikarboxilát polimerekre, azok előállítására, valamint detergensalkotóként való alkalmazásukra vonatkozik.

Polikarboxilát polimerek, különösen akrilsav és maleinsav polimerjei detergenskompozíciók ismert alkotórészei, amelyek különböző előnyöket biztosítanak. Ezeket a polimereket alkalmazzák többek között újraleválást és vízkőképződést gátló szerként, detergensalkotó anyagként, különösen vízben oldhatatlan aluminoszilikátokkal kapcsolatban, továbbá detergens porok szerkezetének kialakítására.

Akrilsav és maleinsav polimerek detergenskompozíciókban való használatával összefüggésben közzétett dokumentumok ismertetnek poliakrilátokat (GB 1 460 893), akrilsav/maleinsav kopolimereket (EP 25 551B), továbbá poliakrilát és akrilsav/maleinsav kopolimer kombinációit tartalmazó detergenskompozíciókat (EP 124 913B).

Jóllehet a szakirodalomban számos polikarboxilát polimert ismertettek detergensalkotórészeként, a kereskedelmi forgalomban lévő detergens termékekben csak poliakrilátokat és akrilát/maleát kopolimereket használnak széles körben. Ezek a polimerek azonban biológiailag nem lebonthatók.

A találmány azon a felismerésen alapszik, hogy ilyen karboxilpolimerek vázába beépített ketonegységek javítják a biológiai lebonthatóságot anélkül, hogy csökkentenék a detergensképző (kalciumot megkötő) képességet. Ezek az egységek bevihetők a polimerbe 2,2'-difenil-4-metilén-1,3-dioxolán vagy azzal rokon vegyületek útján. A polimerizációs reakció szabályozható, légköri nyomáson tisztán a reagensek

között vagy vizes, illetve nemvizes oldatban könnyen lefolytatható, ennek során nagy kitermeléssel jó kalciummegkötő képességű, biológiailag lebontható polimerek állíthatók elő.

US-A-3 761 412 és US-A-3 764 586 detergensalkotóként hasznos poli- β -ketosavakat ismertetnek, amelyek szén-monoxid gáz és maleinsavanhidrid kopolimerjei. A polimerizációs reakció nagy nyomást igényel, szerves oldószer jelenlétében megy végbe, és a kitermelés csekély (jellemzően 12-24 %).

EP 281 139A etilén (vagy egyéb rövid szénláncú olefin), maleinsavanhidrid és szén-monoxid terpolimerjeit tárgyalja, amelyek hasznos, biológiailag lebontható detergensalkotók. Az olefin jelenléte kedvez a polimerizációs reakciónak és növeli a kitermelést, azonban a polimerizációs eljárás még mindig nagy nyomást és magas hőmérsékletet igényel, és a reprodukálhatóság nem eléggé állandó.

Eltérő megközelítést ismerhetünk meg JP 02 073 811A alapján, amely akrilsav és 2-ciklohexén-1-on detergensalkotóként hasznos kopolimerjét írja le.

A 2,2'-difenil-4-metilén-1,3-dioxolán és homopolimerjeinek első ismertetése óta [Y. Hiraguri és E. Endo: J. Am. Chem. Soc. **109**, 3779-3780 (1987)] további tanulmányokban ismertettek rokon vegyületeket, valamint karboxilcsoportot nem tartalmazó vinilmonomerekkel előállított kopolimereket [Y. Hiraguri és T. Endo: J. Polymer Science: Polymer Chem. **27**, 2135-3138 és 4403-4411 (1989); Polymer Lett **27**, 1-4 (1989)]. Nem található azonban utalás ezen anyag

karboxilcsoportot tartalmazó monomerekkel lefolytatott kopolimerizációjára.

A fentiek alapján a találmány polimer, amely legalább két különböző típusú szerkezeti egységet,

i) (I) általános képletű csoportot tartalmazó szerkezeti egységeket



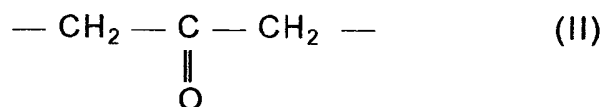
- amely képletben

R jelentése hidrogénatom, 1-3 szénatomos alkil- vagy hidroxi-alkil-csoport vagy A₂-COOM általános képletű csoport, ahol

A₁ és A₂ jelentése egymástól függetlenül vegyérték-kötés vagy 1-4 szénatomos térköztartó csoport,

M jelentése hidrogénatom vagy szolubilizáló kation - és

ii) (II) képletű szerkezeti egységeket

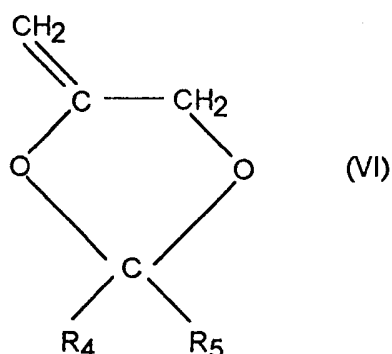


tartalmaz.

A találmány továbbá a fenti polimer alkalmazása két és több értékű fémek megkötésére, különösen detergenskompozíciók detergensalkotójaként.

A találmány tehát továbbá detergenskompozíció, amely legalább egy, detergensként hatásos vegyületet és detergensalkotó rendszert is tartalmaz, amely legalább részben a fenti polimerből áll.

A találmány továbbá eljárás a fenti polimer előállítására, amelynek során egy telítetlen karbonsavat vagy annak sóját vagy anhidridjét és egy (VI) általános képletű vegyületet

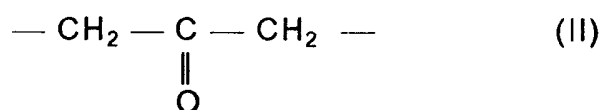


- amely képletben

R_4 és R_5 jelentése egymástól függetlenül szabad gyök iniciátor jelenlétében szabad gyököket stabilizáló szubsztituens - kopolimerizálunk.

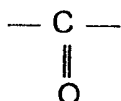
A polimer

A találmány elsőként új polimerre vonatkozik. Ez a polimer legalább két különböző típusú szerkezeti egységet tartalmaz, ahol az (i) szerkezeti (monomer) egységek - közvetlenül vagy rövid szénláncú térköztartó csoportokon keresztül - a szénvázhoz kapcsolódó karboxilsav- vagy karboxilátocsoportokat tartalmaznak, a (ii) szerkezeti egységek (II) képletű



ketoncsoportokat tartalmaz.

Ezek a (ii) egységek különböznek az előzőekben tárgyalt US-A-3 761 412, US-A-3 764 586 és EP 281 139A dokumentumokban ismertetett polimerekben jelen lévő ketoncsoportoktól, amelyeknek képlete az alábbi:



A polimer előnyösen 70-99 mól% (i) egységet és 1-30 mól% (ii) egységet tartalmaz. Kívánt esetben a polimer két vagy több különböző (i) egységet tartalmazhat, továbbá egyéb, nem zavaró monomer egységek kis mennyiségének jelenléte sincs kizárva.

Még előnyösebben a polimer 80-95 mól% (i) egységet és 5-20 mól% (ii) egységet tartalmaz.

A szám szerinti átlagos molekulatömeg előnyösen 1000 - 200 000, előnyösebben 2000 - 50 000, legelőnyösebben 3000 - 30 000.

A tömeg szerinti átlagos molekulatömeg előnyösen 2000 - 2 000 000, előnyösebben 3000 - 1 000 000, legelőnyösebben 4000 - 900 000.

Az (i) egységek

Az (i) egységek szabad sav, só, észter vagy anhidrid alakú telítetlen karbonsav monomerből vannak származtatva. Előnyösen legalább egy karboxilcsoport közvetlenül kötődik a polimer vázához (a fő szénlánchoz), vagyis az előzőekben megadott (I) általános képletben a térköztartó A₁ csoport jelentése közvetlen vegyértékkötés. Ez azonban nem alapvető jellegzetessége a találmánynak, és a polimer vázától vala-

mennyi karboxilcsoportot elválaszthatja egy 1-4 szénatomos, adott esetben egy vagy több oxigénatomot tartalmazó térköz-
tartó csoport.

A -COOM általános képletű karboxilcsoportban M jelen-
tése előnyösen hidrogénatom vagy nátrium- vagy káliumion,
ammóniumion vagy rövid szénáncú alkilcsoporttal helyettesí-
tett ammóniumion, legelőnyösebben nátriumion.

Előnyös (i) egységek a (III) általános képletű csoportok



amely képletben

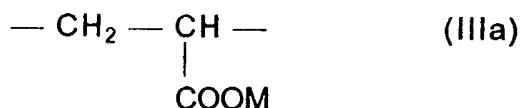
R_1 és R_2 egymástól függetlenül hidrogénatom, metil- vagy
etilcsoport, és

R_3 jelentése hidrogénatom vagy -COOM általános képle-
tű csoport, ahol

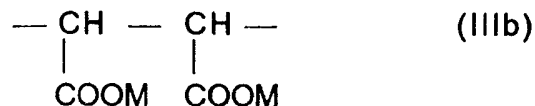
M jelentése a fenti.

Azok az egységek, amelyekben R_3 jelentése hidrogén-
atom, az akrilsavból (vagy sóiból) vagy alkilcsoporttal helyet-
tesített termékeiből származnak; azok az egységek, amelyek-
ben R_3 jelentése -COOM általános képletű csoport,
maleinsavból (vagy sóiból) vagy maleinsavanhidridből, illetve
alkilcsoporttal helyettesített termékeiből származnak.

Különösen előnyösek az akrilsavból (vagy sóiból) száрма-
zó, (IIIa) általános képletű (i) egységek

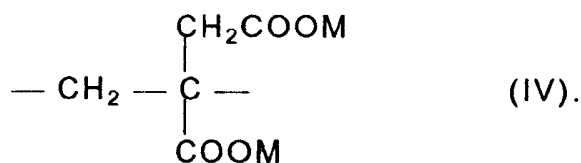


és a maleinsavból (vagy sóiból) vagy maleinsavanhidridből származó (IIIb) általános képletű (i) egységek



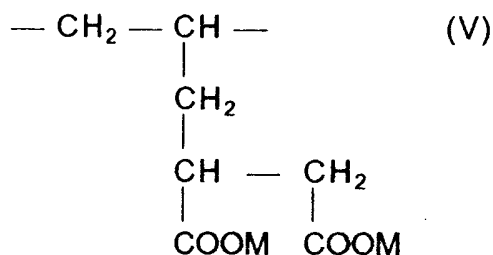
Előnyösen mind a (IIIa) általános képletű, akrilsavból származó egységek, mind a (IIIb) általános képletű, maleinsavból származó egységek jelen lehetnek.

Egy további fontos karbonsavmonomer az itakonsav (és az abból képzett só), amelyből (IV) általános képletű egységek származtathatók:



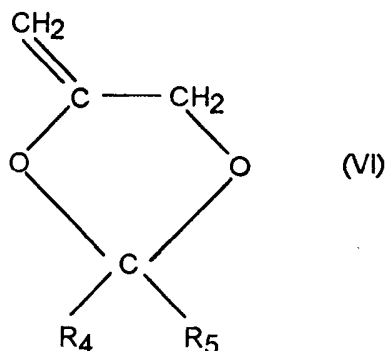
Ez a monomer olyan egységeket eredményez, amelyek mind a fő szénlánchoz, mind pedig az oldallánchoz kapcsolódó karboxilcsoportokat tartalmaznak.

Olyan karbonsavmonomerre, amelyben valamennyi karboxilcsoportot térköztartó csoport választ el a polimer fő szénláncától, példa az allil-szukcinsav, amelyből (V) általános képletű egységek származtathatók:



A (ii) egységek

A (ii) egységek (VI) általános képletű vegyületből származtathatók:



amely képletben R₄ és R₅ jelentése egymástól függetlenül szabad gyököt stabilizáló csoport.

R₄ és R₅ közül az egyik szubsztituens jelentése előnyösen aril- vagy cianocsoport, a másik szubsztituens jelentése pedig aril-, alkil- vagy cianocsoport.

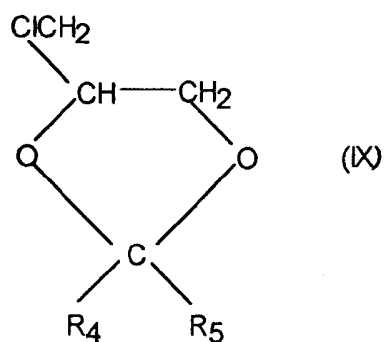
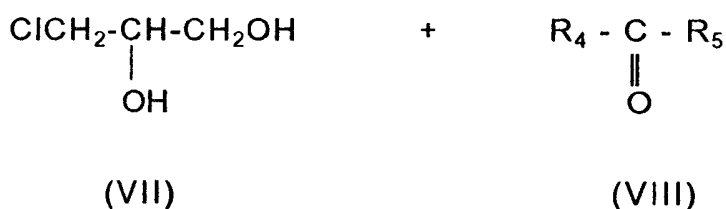
R₄ és R₅ közül legalább az egyik szubsztituens jelentése előnyösen fenilcsoport. Különösen előnyös az a vegyület, ahol R⁴ és R⁵ jelentése fenilcsoport, ez a vegyület a 2,2'-difenil-4-metilén-1,3-dioxolán.

A szakirodalom ismertet olyan vegyületeket, ahol R₄ és R₅ közül az egyik szubsztituens jelentése fenilcsoport, míg a másik szubsztituens jelentése egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoport, így metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, terc-butil- vagy n-heptilcsoport. Olyan vegyület is ismert, ahol R⁴ és R⁵ közül az egyik szubsztituens jelentése 2-naftilcsoport, míg a másik szubsztituens metilcsoportot jelent.

Egy további előnyös vegyületben R_4 és R_5 közül az egyik szubsztituens jelentése metilcsoport, míg a másik szubsztituens cianocsoportot jelent.

(VI) általános képletű vegyületek előállíthatók (VII) képletű 3-klór-1,2-propándiolból és megfelelő R_4COR_5 (VIII) általános képletű ketonból kétlépéses eljárásban klórral helyettesített, (IX) általános képletű köztiterméken keresztül:

A) reakcióvázlat



A reakciónak ezt az első lépését szerves oldószerben folytatjuk le katalizátorként sav, így toluolszulfonsav jelenlétében. Az irodalomban ismertetett eljárásban (lásd Hiraguri és Endo fent idézett munkáját) benzolt használnak. Felismertük azonban, hogy toluol alkalmazása előnyösebb, minthogy az így kapott köztitermék olyan tisztaságú, amely szükségtelenné

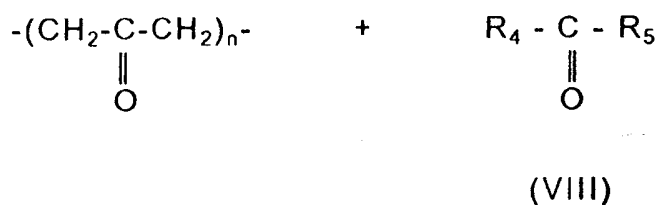
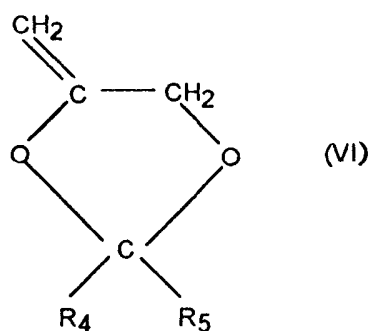
teszi a második reakciólépés előtt további tisztítás lefolytatását.

A második reakciólépésben a (IX) általános képletű közti-terméket erős bázissal, így nátrium-metoxiddal oldószerben, így dimetil-formamidban a megfelelő, (VI) általános képletű metilénszármazékká alakíthatjuk. Ha a reakciólépésben oldószerként toluolt használunk, a végtermék tisztasága olyan mértékű, hogy ezt követően csökkentett nyomáson csupán a (második reakciólépésből) visszamaradó oldószer eltávolítására van szükség. A bruttó kitermelés általában meghaladja a 80%-ot, ami jelentősen nagyobb, mint az irodalomban közölt eljárások kitermelése.

Melegítés hatására és szabad gyök iniciátorok jelenlétében a (VI) általános képletű metilénszármazékok gyűrűfelnyitási reakció útján poliketonná polimerizálhatók, ennek során az R_4COR_5 általános képletű keton az alábbi B) reakcióvázlaton bemutatott módon regenerálódik.

Komonomer jelenlétében ezért ezt a reakciót arra használhatjuk, hogy keton funkciós csoportot vigyünk be polimerbe. Az R_4COR_5 általános képletű ketont visszaforgatva ismételten használhatjuk a (VI) általános képletű vegyület szintézisében.

B) reakcióvázlat



Ez a reakció kedvező reakcióutat biztosít ahhoz, hogy ellenőrizhető módon keton funkciós csoportot építsünk be szénvázias polimerbe. A reakció könnyen és ellenőrizhető módon lejátszódik vizes vagy nemvizes oldatban egyaránt. A polimerizálást lefolytathatjuk nyitott reakcióedényben nitrogénatmoszféra alatt vagy lezárt csőben vákuumban. A reakcióhoz nincs szükség nagy nyomásra. A keton mellékterméket visszaforgathatjuk.

A polimerizáció előnyös hőmérséklete 60-130 °C.

A kopolimerizálási reakció szabad gyök iniciátor jelenlétét igényli. Alkalmas iniciátorokra példák a nátrium- és káliumperszulfát, 2,2-azo-bisz(amidino-propán)-hidroklorid, dibenzoil-peroxid (Lucidol), ciklohexanon-peroxid, di-terc-butil-peroxid, 2,2-azo-bisz(izobutironitril) (a továbbiakban: AIBN), terc-butil-hidroperoxid, ciklohexil-szulfonil-peroxid (Percadox ACS), diizopropil-perdikarbonát (Percados JPP) és kumén-

-hidroperoxid. Vizes oldatban lefolytatott polimerizálás esetén előnyös iniciátorok a nátrium- vagy kálium-perszufát.

A dioxolángyűrű felnyitásának sebessége és mértéke az R_4 és R_5 szubsztituensek megválasztásától és a reakció hőmérsékletétől függ. Úgy tűnik, hogy a gyök köztitermék stabilizálásához az egyik helyettesítőnek aromás (előnyösen fenil-), ciano- vagy terc-butil-csoportnak kell lennie. Ha R_4 és R_5 közül az egyik helyettesítő jelentése fenilcsoport, a másik helyettesítő előnyösség szerinti sorrendje a következő: fenilcsoport > izopropilcsoport > n-heptilcsoport > n-propilcsoport > etilcsoport > metilcsoport. Ha R_4 és R_5 közül az egyik szubsztituens jelentése metilcsoport, a másik szubsztituens helyén 2-naftilcsoportot tartalmazó vegyület előnyös a fenilcsoportot tartalmazó csoporthoz képest.

R_4 és R_5 jelentése legelőnyösebben egyaránt fenilcsoport, a (VI) általános képletű vegyület ekkor a 2,2-difenil-4-metilén-1,3-dioxolán (DMD) alakot ölti. Ezt a vegyületet használva az a további előny érvényesül, hogy a kopolimerizálási reakció keton mellékterméke benzofenon, ami stabil, magas olvadáspontú, lényegében veszélytelen szilárd anyag, amelyet mind a laboratóriumi gyakorlatban, mind pedig üzemi gyártás során könnyen kezelhetünk.

Detergens kompozíciók

A találmány szerinti új detergensalkotókat a detergenskompozíciók valamennyi fizikai típusába, így porokba, folyadékokba, gélekbe és szilárd rudakba bevihetjük. Kívánt esetben azok alkalmazhatók egyéb detergensalkotókkal együtt. Rendeltetésük különösen detergenskompozíciókban általáno-

san használt, funkcionálisan hasonló, azonban biológiailag nem lebontható polimerek helyettesítésére irányul.

A kompozíciókban a detergensalkotó teljes mennyisége alkalmasan 15-80 tömeg%, a találmány szerinti polimerek ezt a mennyiséget részben vagy teljesen kitehetik. A polimer mennyisége a detergenskompozícióban 1 tömeg%-tól 80 tömeg%-ig terjedhet.

A találmány értelmében alkalmazott polimer detergensalkotót előnyösen használhatjuk szervetlen detergensalkotóval együtt. Alkalmas detergensalkotóra példák a nátrium-karbonát, kívánt esetben kalcium-karbonát számára szolgáló kristályosítási csírákkal együtt (GB 1 437 950); kristályos és amorf aluminoszilikátok, így zeolitok (GB 1 473 201), amorf aluminoszilikátok (GB 1 473 202), vegyes kristályos/amorf aluminoszilikátok (GB 1 470 250); maximális arányú alumíniumot tartalmazó P (MAP típusú) zeolit (EP 384 070A) és rétegzett szilikátok (EP 164 514B).

Szervetlen foszfát detergensalkotók, így nátrium-ortofoszfát, -pirofoszfát és -tripolifoszfát szintén jelen lehetnek, azonban a találmány különösen olyan kompozíciókra alkalmazható, amelyek csökkentett mennyiségű szervetlen foszfátot tartalmaznak vagy foszfátmentesek.

Szerves detergensalkotók szintén jelen lehetnek, ilyenek a polimer polikarboxilátok (EP 435 505A és EP 433 010A), valamint módosítatlan poliakrilátok és akrilsav/maleinsav-kopolimerek; monomer polikarboxilátok, így citrátok, glükonátok, oxidiszukcinátok, tartarát-monoszukcinátok és -diszukcinátok, glicerín mono-, di- és triszukcinátjai, karboxi-metil-oxi-szuk-

cinátok, karboxi-metil-oxi-malonátok, dipikolinátok, hidroxietil-imino-diacetátok, nitril-triacetátok, etilén-diamin-tetraacetátok, alkil- és alkenil-malonátok és -szukcinátok, valamint szulfonált zsírsavak sói. Ez a felsorolás nem tekinthető kizárólagosnak. Előnyös azonban, ha valamennyi egyéb jelen lévő detergensalkotó is biológiailag lebontható.

A találmány szerinti detergenskompozíciók alapvető alkotórészekként tartalmazznak egy vagy több, detergensként hatásos vegyületet, amely(ek) lehet(nek) szappan és nem-szappan típusú anionos, kationos, nemionos, amfoter és belső só típusú, detergensként hatásos vegyület(ek) és azok elegye(i). A jelen lévő, detergensként hatásos vegyület mennyisége alkalmasan 0,5-60 tömeg%.

A szakirodalomban számos alkalmas, detergensként hatásos vegyület ismertetése megtalálható [Schwartz, Perry és Berch: Surface-Active Agents and Detergents, I. és II. kötet].

A használható előnyös, detergensként hatásos vegyületek szappanok és szintetikus nem-szappan típusú, anionos és nemionos vegyületek.

Anionos felületaktív anyagok szakember számára ismertek. Ilyen vegyületek példáulként említhetők az alkil-benzolszulfonátok, különösen nátrium-(lineáris)alkil-benzolszulfonátok, amelyekben az alkillánc 8-15 szénatomos; primer és szekunder alkil-szulfátok, különösen nátrium-(12-15 szénatomos primer)alkohol-szulfátok, alkil-éter-szulfátok, olefin-szulfonátok, alkán-szulfonátok, alkil-xilol-szulfonátok, dialkil-szulfoszukcinátok és zsírsav-észter-szulfonátok.

A találmány szerinti készítményekben alkalmazható nemionos felületaktív anyagok lehetnek primer és szekunder alkohol-etoxilátok, különösen 12-15 szénatomos, 1 mol alkohorra számítva átlagosan 3-20 mol etilén-oxiddal etoxilezett primer és szekunder alkoholok, alkil-poliglikozidek és polihidroxi-amidok (glükamidok).

A felületaktív anyag megválasztása, valamint mennyisége a detergenskompozíció tervezett használatától függ. Mosogatógépben történő használat esetén általában viszonylag csekély mennyiségű, kevésbé habzó nemionos felületaktív anyag előnyös. Textíliák mosására szolgáló kompozíciókban különböző felületaktív rendszerek választhatók, amint az kézi, illetve gépi mosás esetére szánt detergensok formulálásában jártos szakember számára ismert.

A készítményben jelen lévő felületaktív anyag teljes mennyisége természetesen a tervezett végső felhasználástól függ, ennek mértéke mosogatógépben alkalmazandó kompozíció esetén lehet csupán 0,5 tömeg%, viszont textíliák kézi mosására szolgáló kompozíciókban akár 60 tömeg% is. Textíliák mosására szolgáló kompozíciókban általában megfelelő 5-40 tömeg% mennyiségű felületaktív anyag.

Textíliák mosására használatos legtöbb automata mosógépben való használatra alkalmas detergenskompozíciók általában anionos, nem szappan típusú felületaktív anyagot vagy nemionos felületaktív anyagot tartalmaznak, vagy a kettő bármilyen arányú kombinációját alkalmazzák, adott esetben szappannal együtt.

A találmány szerinti detergenskompozíciók alkalmasan fehérítőrendszert is tartalmazhatnak. Mosogatógépek számára szolgáló kompozíciók alkalmasan klórtartalmú fehérítőt tartalmazhatnak, míg textíliák mosására szolgáló kompozíciók peroxi típusú fehérítővegyületeket, így szervesetlen persókat vagy szerves peroxisavakat tartalmazhatnak, amelyeket alacsony mosási hőmérsékletek esetén a fehérítő hatás javítására aktivátorokkal együtt alkalmazhatunk.

Textíliák mosására szolgáló kompozíciókhoz előnyös szervesetlen persók a nátrium-perborát-monohidrát és -tetrahidrát, valamint a nátrium-perkarbonát, amelyeket előnyösen aktivátorral együtt alkalmazunk. A fehérítő prekursoroknak is nevezett fehérítő aktivátorok a technika állása szerint széles körben ismertek. Az ilyen vegyületek előnyös példái többek között a perecetsav prekursorok, így az etilén-diamin-tetraecetsav, amelyet nátrium-perboráttal együtt széles körben alkalmaznak, továbbá a perbenzoesav prekursorok. Nagy jelentőség tulajdonítható a kvaterner ammónium és foszfónium fehérítő aktivátoroknak is (US-A-4 751 015 és US-A-4 818 426).

Egyéb anyagok, amelyek a találmány szerinti detergenskompozíciókban jelen lehetnek: nátrium-szilikát, fluoreszkáló anyagok, lerakódásgátló szerek, szervesetlen sók, így nátrium-szulfát, enzimek, szükség szerint habzásszabályzó vagy habzást fokozó szerek, pigmentek és illatosító anyagok. Ez a felsorolás nem kizárólagos jellegű.

A találmány szerinti detergenskompozíciókat bármilyen alkalmas eljárással előállíthatjuk. Detergens porokat alkalmasan úgy állítunk elő, hogy összeférhető, hőhatásra érzéketlen

komponensek zagyát porlasztással szárítjuk, majd a zagy útján fel nem dolgozható alkotórészeket a kapott porra felporlasztjuk vagy utólag adagoljuk. A detergenssek formulálásában járatos szakember nehézség nélkül eldönti, mely komponensek legyenek a zagyban és melyeket kell utólag adagolni vagy porlasztással felvinni. A találmány értelmében alkalmazott polimer detergensalkotót általában tartalmazhatja a zagy, bár kívánt esetben természetesen egyéb eljárások útján is bevihető a termékbe.

A találmányt a következőkben nem korlátozó jellegű példákkal szemléltetjük.

A polimereket infravörös spektrometriás eljárással, továbbá néhány esetben NMR spektroszkópiás eljárással jellemeztük.

Az infravörös spektrometriás vizsgálatok során MCT detektorral és Nicolet 1280 proceszorral ellátott, Fourier transzformációt alkalmazó Nicolet 1705X típusú berendezést és DGS detektorral és Nicolet 62 proceszorral ellátott, Fourier transzformációt alkalmazó Nicolet SDXC típusú berendezést használtunk.

Az ^1H és ^{13}C NMR spektrumot Brucker WM típusú, 360 MHz frekvenciájú, Fourier transzformációt alkalmazó berendezéssel határoztuk meg.

A polimer anyagok szám szerinti és tömeg szerinti átlagos molekulatömegét gélpermeációs kromatográfiás eljárással (GPC) határoztuk meg. Ezeket a vizsgálatokat HP 1090 típusú, 30 cm x 7,5 cm méretű, TSK gél töltetű lineáris GMPW oszloppal ellátott folyadékkromatográf (gyártó cég: Hewlett

Packard) folytattuk le. A szerves oldószerben oldódó polimereket polisztirol kalibrációs anyagokkal, a vízzoldható polimereket pedig polietilén-glikol útján határoztuk meg.

Kalcium megkötése

A polimerek kalciummegkötő tulajdonságait kalcium-kloridot tartalmazó oldatminták titrálása útján határoztuk meg, ennek során Radiometer F2112Ca típusú, kalciumra nézve ionszelektív elektródot használtunk. A kalciummegkötésre jellemző pK_{Ca}^{2+} értékét ismert eljárással számítottuk [C. Tanford: Physical Chemistry of Macromolecules, 8. fejezet, John Wiley, New York, 1961].

4,0 vagy azt meghaladó értékű pK_{Ca}^{2+} olyan anyagokat jelöl, amelyek - egyedül vagy egyéb detergensalkotó anyagokkal együtt - detergensalkotóként valószínűleg hasznosak. A fenti állandó nátrium-tripolifoszfátra vonatkozó értéke 6,0; mindegyik ezt meghaladó szám kiváló detergensalkotót jelöl.

Biológiai lebonthatóság

A biológiai lebonthatóságot az OECD 302b számú irányelvében módosított Sturm vizsgálatként leírt módszer analógiájára határoztuk meg. Ez a vizsgálat a tanulmányozott anyagból szabványos körülmények között fejlesztett CO_2 mennyiségét méri, miközben a polimer olyan baktériumokkal beoltott zárt edényben van, amelyeket szennyvízdúsítási kísérletben a vizsgált polimerekhez szoktattak.

A módosított Sturm vizsgálatban és hasonló vizsgálatokban gyakran beszámoltak polimerek 25-35 %-os CO_2 -dá alakulásáról, ez azonban monomerek és kis molekulatömegű oligomerek jelenlétének tulajdonítható. Ilyen típusú vizsgálat

esetén 50 % és azt meghaladó értékek kiváló biológiai lebonthatóságot jeleznek.

1. példa

2,2-difenil-4-metilén-1,3-dioxolán előállítása

A monomert ismert eljárás [Y. Hiraguri és T. Endo: J. Am. Chem. Soc. **109**, 3779-3780 (1987)] továbbfejlesztett változatával állítottuk elő, ennek során oldószerként benzol helyett toluolt használtunk. Az első lépésében [a fenti (VII) képletű] 3-klór-1,2-propándiol benzofenonnal reagáltatva (IX) általános képletű vegyületet állítottunk elő, amely képletben R^4 és R^5 jelentése fenilcsoport. A második lépésben a (IX) általános képletű, klóratommal helyettesített köztiterméről hidrogén-kloridot hasítottunk le.

22,1 g (0,2 mol) 3-klór-1,2-propándiol és 36,4 g (0,2 mol) benzofenon 150 ml toluolban készített oldatát 0,5 g p-toluolszulfonsav jelenlétében víz azeotrópos eltávolításának megszűnéséig visszacsepegő hűtő alatt forraltuk. A toluolt csökkentett nyomáson eltávolítottuk, az ekkor végzett ^1H NMR vizsgálat azt mutatta, hogy a termék (a klóratomot tartalmazó köztitermék) lényegében 100 %-os tisztaságú. A második reakciólépést ezért további tisztítás nélkül folytattuk le.

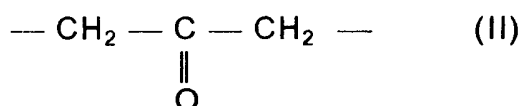
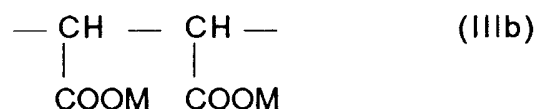
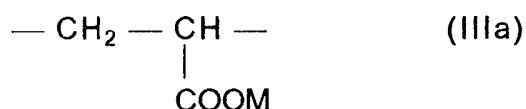
30,0 g (0,11 mol) klórtartalmú köztitermék és 12,0 g (0,22 mol) nátrium-metoxid 150 ml N,N'-dimetil-formamidban készített oldatát 3 órán át 50 °C hőmérsékleten kevertük. A kapott elegyet vízhez öntöttük, majd dietil-éter három részletével extraháltuk. A szerves fázist elválasztottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítva ^1H NMR vizsgálat szerint tiszta végterméket kaptunk (kitermelés: 71 %).

2. példa

Ketoncsoporttal módosított akrilát/maleát polimer előállítása tömbpolimerizálás útján

Ez a példa (95 mól%) akrilát- és maleátegységeket, valamint 2,2-difenil-4-metilén-1,3-dioxolánból származó, (5 mól%) ketonegységeket tartalmazó terpolimer tömbpolimerizálás útján történő előállítását és a termék jellemzését ismerteti.

Ez a polimer a következő egységeket tartalmazta:



6,5 g (0,09 mol) akrilsav, 9,8 g (0,1 mol) maleinsav-anhidrid és 2,38 g (0,01 mol) 2,2-difenil-4-metilén-1,3-dioxolán elegyét töltöttük 200 mg ($7,5 \times 10^{-4}$ mol) 2,2'-azo-bisz-(izobutironitril) mellett egy lezárt csőbe.

A csövet ezután kifagyasztás/olvasztás módszerével háromszor gáztalanítottuk, lezártuk, majd két nap időtartamra 120 °C hőmérsékletre előhevített olajfürdőbe helyeztük.

A kapott szilárd anyagot 50 °C hőmérsékleten vizes nátrium-hidroxid oldattal *in situ* semlegesítettük.

Szűrőssel eltávolítottuk a benzofenont, majd az oldatot metanol nagy feleslegében kicsapattuk. A polimert szűrés útján elválasztottuk, végül jobb minőségű anyag előállítására vízben oldottuk és kifagyasztással szárítottuk. Ennek során 24,14 g terméket kaptunk (kitermelés: 104 % - valószínűleg hidratvíz következtében).

A termék jellemzése

(i) Fourier transzformáció (és KBr lapka) alkalmazásával kapott IR spektrum:

rövid láncú karboxilát (C=O távolság) 1580 cm^{-1}

keton, inflexiós pont (C=O távolság) 1700 cm^{-1}

(ii) ^1H NMR (deutérium-oxid)

kémiai eltolódás (ppm):

0,8-3,5 a molekula vázához kapcsolódó protonokra (CH_2 és CH)

(iii) ^{13}C NMR (deutérium-oxid)

kémiai eltolódás (ppm):

30-62 a molekula vázához tartozó szénatomokra (CH_2 és CH)

180-200 karboxilát- és ketoncsoportokra

(iv) GPC molekulatömegek

szám szerinti átlag (M_n) 23 850

tömeg szerinti átlag (M_w) 1 721 000

$D = 72,2$

(v) Kémiai jellemzés

A terpolimer 4-nitro-fenil-hidrazinnal lejátszódó kémiai reakciója útján a funkciós ketoncsoport további igazolását adtuk.

(vi) Kalciummegkötés

$\text{pK}_{\text{Ca}}^{2+}$ értéke 5,9 volt.

(vii) Biológiai lebomlás

Két párhuzamos vizsgálatban a CO₂-dá alakulás mértékére a 64 % és 49 % értékeket kaptuk.

A összehasonlító példa

A 2. példa szerinti tömbpolimerizációs eljárással 50 mól% akrilátot és 50 mól% maleátot tartalmazó polimert állítottunk elő.

pK_{Ca}²⁺ értéke 5,8 volt.

GPC eljárással kapott molekulatömegek:

szám szerinti átlag (M _n)	21 500
tömeg szerinti (M _w)	847 700

Biológiai lebomlás CO₂-dá: 30 %.

3-6. példák

A 2. példában ismertetett tömbpolimerizációs eljárással állítottuk elő a következő terpolimereket.

3. példa

A terpolimer 40 mól % akrilátegységet,
50 mól% maleátegységet és
10 mól% ketonegységet tartalmaz.

pK_{Ca}²⁺ értéke 6,17.

GPC eljárással kapott molekulatömegek:

szám szerinti átlag (M _n)	6 700
tömeg szerinti átlag (M _w)	438 000

D = 65,4

4. példa

A terpolimer 40 mol % akrilátegységet,
50 mól% maleátegységet és
10 mól% ketonegységet

tartalmaz.

pK_{Ca}^{2+} értéke 6,2.

GPC eljárással kapott molekulatömegek:

szám szerinti átlag (M_n) 12 100

tömeg szerinti átlag (M_w) 34 000

Biológiai lebomlás (két párhuzamos vizsgálat):

átalakulás CO_2 -dá (dialízis után): 93 %, 88 %.

5. példa

A terpolimer 30 mol % akrilátegységet,

50 mól% maleátegységet és

20 mól% ketonegységet tartalmaz.

pK_{Ca}^{2+} értéke 5,73.

GPC eljárással kapott molekulatömegek:

szám szerinti átlag (M_n) 3 000

tömeg szerinti átlag (M_w) 219 000

$D = 73,0$.

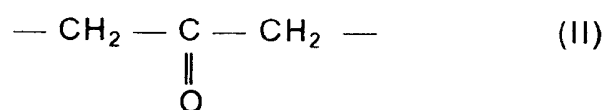
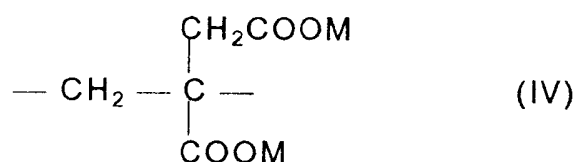
6. példa

Kopolimer, amely 90 mol % itakonátegységet és

10 mol % ketonegységet

tartalmaz.

Ez a polimer a következő egységeket tartalmazta:



A kalciummegkötés kitűnő volt: pK_{Ca}^{2+} értéke 6,6.

GPC eljárással kapott molekulatömegek:

szám szerinti átlag (M_n) 3 000

tömeg szerinti átlag (M_w) 4 700

$D = 1,6$

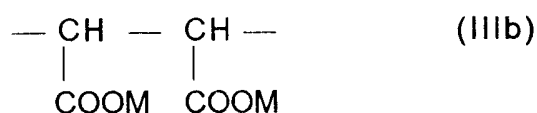
Biológiai lebomlás (két párhuzamos vizsgálat):

átalakulás CO_2 -dá: 43 %, 29 %.

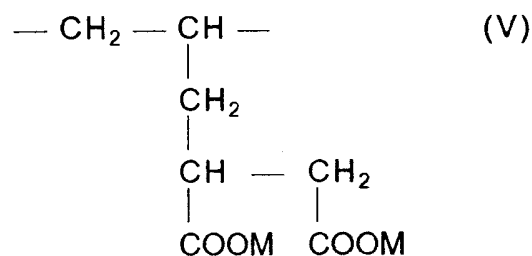
7. példa

A következő egységekből álló terpolimer:

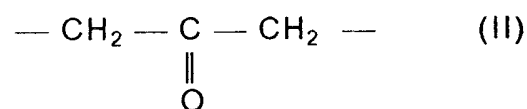
maleát (50 mól%)



allil-szukcinát (40 mól%)



keton (10 mól%)



A kalciummegkötés kitűnő volt: pK_{Ca}^{2+} értéke 6,57.

GPC eljárással kapott molekulatömegek:

szám szerinti átlag (M_n) 3 550

tömeg szerinti átlag (M_w) 6 300

$D = 1,8$.

8. példa

Ketoncsoporttal módosított akrilát/maleát polimer előállítás vízben oldatban lefolytatott polimerizációs eljárással

Ebben a példában (44,5 mól%) akrilátegységet, (44,5 mól%) maleátegységet és 2,2-difenil-4-metilén-1,3-dioxolánból származó (11 mól%) ketonegységet tartalmazó terpolimer előállítását ismertetjük vízben oldatban lefolytatott polimerizálás útján, valamint az így előállított terpolimer jellemzőit foglalkozunk össze.

A következő reagenseket használtuk:

akrilsav (desztillált)	7,2 g (0,1 mol)
maleinsavanahidrid	9,8 g (0,1 mol)
2,2-difenil-4-metilén-1,3-dioxolán	6,0 g (0,025 mol)
nátrium-hidroxid	7,0 g (0,17 mol)
nátrium-perszulfát	2 x 0,24 g
nátrium-dodecil-szulfát	1,0 g

víz

A maleinsavanahidridet mechanikus keverővel, nitrogén-bevezetéssel, nyomáskiegyenlítő csepegtető tölcserrel és kondenzedénnyel ellátott peremes reakcióedénybe vittük be. 32 ml vízben nátrium-hidroxid-oldatot készítettünk, és a kapott oldat 1/3-át a reaktorba adagoltuk. A reaktort nitrogénatmoszféra alatt és keverés közben 95 °C hőmérsékletre hevítettük, majd a nátrium-hidroxid-oldat maradékát 20 perc alatt a reaktorba adagoltuk.

A reakcióelegyet további 10 percig visszacsepegtető hűtő alatt forraltuk, majd az akrilsav 1/4-ét 2,5 ml vízzel hígítva a 2,2-difenil-4-metilén-1,3-dioxolánnal együtt bevittük a reak-

cióedénybe. Intenzív keverés közben az akrilsav maradékát a nátrium-perszulfát 1/2-ével (0,24 g 2,5 ml vízben) két óra alatt a reakcióelegyhez adagoltuk. Végül további két óra alatt a nátrium-perszulfát maradékát részletekben a reakcióelegyhez adagoltuk. Az adagolás befejezése után a rendszert további négy órán át visszacssepegő hűtő alatt forraltuk, majd szobahőmérsékletre hűtöttük.

A kapott terpolimert nátriumsójjá alakítottuk, ehhez a pH értékét 25 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal 6,7-re állítottuk be. A reakcióelegyből a vizet izopropanollal lefolytatott azeotrópos desztillálás útján eltávolítottuk. A (nátriumsó alakjában lévő) szilárd terpolimert meleg acetonnal kezeltük a polimerizálási eljárásban keletkezett benzofenon eltávolítására. Víz hozzáadása és szűrés útján további benzofenont távolítottunk el. A szűrletet kifagyasztással szárítottuk, ennek során fehér por alakjában 26,5 g terméket kaptunk (kitermelés: 106 % - valószínűleg hidratálódás következtében).

A termék jellemzése:

(i) Molekulatömeg (GPC)

Az alacsony molekulatömegű anyagok ultraszűréssel (5000-es molekulatömeg fölött vágó membrán használatával) történő eltávolítása után a következő molekulatömegeket állapítottuk meg:

$$M_n = 23\,500$$

$$M_w = 62\,700.$$

(ii) Félkvantitatív Fourier transzformáció (és KBr lapka) alkalmazásával kapott IR spektrum

Mértük az abszorbanciát 1736 cm^{-1} (ketoncsoport karbonilsávja) és 1580 cm^{-1} (a karboxilátanion karbonilsávja) esetén, és az eredményeket a 2933 cm^{-1} esetében mért alkán $-\text{CH}_2-$ abszorbanciára vonatkozóan normáltuk. Az eredmények azt mutatták, hogy mintegy 10 mól% ketoncsoport épült be a polimer vázába.

(iii) Kalciummegkötés

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

(iv) Fény okozta lebomlás

A ketoncsoportok polimerben való jelenlétének további bizonyítékként egy mintát vizes közegben lejátszódó, fény okozta lebomlásnak vetettünk alá. Főleg 254, 265, 313 és 366 nm hullámhosszúságú ultraibolya sugárzás kiváltásához közepes nyomású higanygőzlámpát használtunk. Mintákat 7 napos időtartamon keresztül vettünk, azok elemzését FT-IR, NMR és GPC útján folytattuk le.

GPC azt mutatta, hogy a polimer molekulatömege a besugárzás során, különösen az első 24 órát követően gyorsan csökkent. A vizsgálatok szerint a polimer molekulatömege 1/10-ére csökkent, ez összhangban van a molekulavázban lévő ketoncsoportok elméleti mennyiségével és random eloszlásával.

lebomlási idő (nap)	GPC molekulatömeg		
	M_n	M_w	D
0	23 500	62 700	2,7
1	4800	8400	1,75
4	3180	6150	1,9
7	1850	3150	1,7

A minták FT-IR spektrumának összehasonlítása az 1700 cm^{-1} helyen inflexiós sáv kialakulását mutatta, amely hét nap időtartamú besugárzást követően jellemzővé vált. Ez metil-keton láncvégi csoportok kialakulásának tulajdonítható. A ^1H NMR spektrumok vizsgálata két figyelemre méltó sajátosságot mutatott:

- megváltozott a molekulaváz protonjainak ($0,8 - 3,0\text{ ppm}$) karakterisztikája, három jellemző jel helyett kettő tapasztalható, és

- $2,2$ és $8,5\text{ ppm}$ -nél két éles csúcs jelenik meg, amely metil-keton, illetve formilcsoport jelenlétének tulajdonítható.

A ^{13}C NMR spektrumok változást mutattak a karboxilát és a molekulaváz rezonanciáinak jellegében.

v) Biológiai lebomlás (CO_2 -dá alakulás): 39% , 56% .

9. példa

A 8. példa szerinti, vizes oldatban lefolytatott eljárással további polimert állítottunk elő ugyanazon monomerekből azonos arány mellett.

Kalciummegkötés: $\text{pK}_{\text{Ca}}^{2+} = 6,0$

Molekulatömeg: $M_n = 16\,900$, $M_w = 38\,800$.

A polimer valamennyi várt spektroszkópjai jellegzetességet mutatta, beleértve a ketoncsoportra 1736 cm^{-1} -nél (KBr lapka alkalmazásával) kapott IR jelet.

B összehasonlító példa

A 8. példa szerinti, vizes oldatban lefolytatott eljárással $78\text{ mól}\%$ akrilátegységet és $22\text{ mól}\%$ maleátegységet tartalmazó polimert állítottunk elő.

Kalciummegkötés: $pK_{Ca^{2+}} = 5,4$

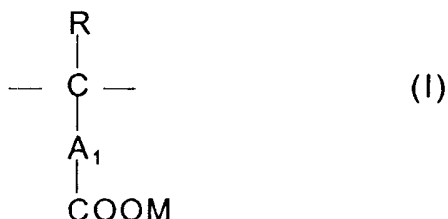
Molekulatömeg: $M_n = 10\,200$, $M_w = 99\,200$

Biológiai lebomlás (CO₂-dá alakulás): 7 %.

Szabadalmi igénypontok

1. Polimer, amely legalább két különböző típusú szerkezeti egységet,

i) (I) általános képletű csoportot tartalmazó szerkezeti egységeket



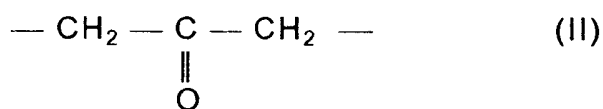
- amely képletben

R jelentése hidrogénatom, 1-3 szénatomos alkil- vagy hidroxi-alkil-csoport vagy A₂-COOM általános képletű csoport, ahol

A₁ és A₂ jelentése egymástól függetlenül vegyértékkötés vagy 1-4 szénatomos térköztartó csoport,

M jelentése hidrogénatom vagy szolubilizáló kation - és

ii) (II) képletű szerkezeti egységeket



tartalmaz.

2. Az 1. igénypont szerinti polimer, amely (III) általános képletű (i) egységeket tartalmaz,



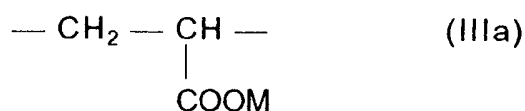
amely képletben

R_1 és R_2 egymástól függetlenül hidrogénatom, metil- vagy etilcsoport, és

R_3 jelentése hidrogénatom vagy -COOM általános képletű csoport, ahol

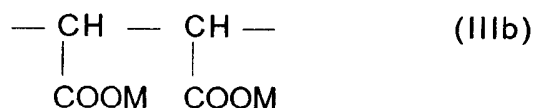
M jelentése az 1. igénypontban megadott.

3. Az 1. igénypont szerinti polimer, amely (IIIa) általános képletű (i) egységeket tartalmaz,



ahol M jelentése az 1. igénypontban megadott.

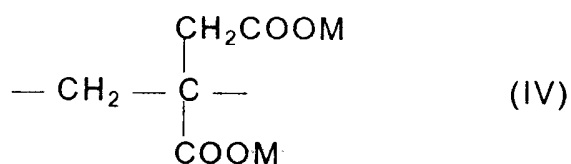
4. Az 1. igénypont szerinti polimer, amely (IIIb) általános képletű (i) egységeket tartalmaz,



ahol M jelentése az 1. igénypontban megadott.

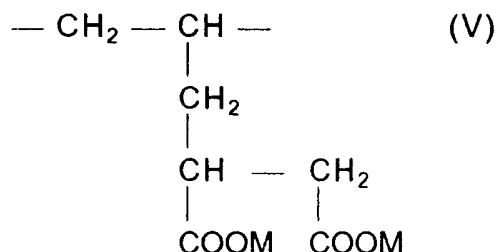
5. Az 1. igénypont szerinti polimer, amely (IIIa) és (IIIb) általános képletű (i) egységeket tartalmaz.

6. Az 1. igénypont szerinti polimer, amely (IVa) általános képletű (i) egységeket tartalmaz,



ahol M jelentése az 1. igénypontban megadott.

7. Az 1. igénypont szerinti polimer, amely (IVa) általános képletű (i) egységeket tartalmaz



ahol M jelentése az 1. igénypontban megadott.

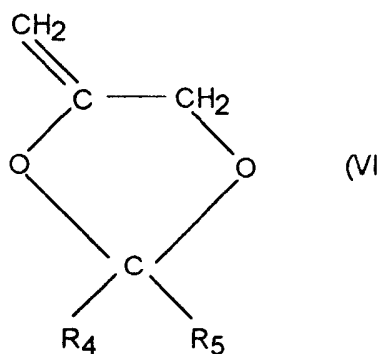
8. Az 1. igénypont szerinti polimer, amely 70-99 mól% (i) egységet és 1-30 mól% (ii) egységet tartalmaz.

9. Az 8. igénypont szerinti polimer, amely 80-95 mól% (i) egységet és 5-20 mól% (ii) egységet tartalmaz.

10. Az 1. igénypont szerinti polimer, amelynek szám szerinti átlagos molekulatömege 1000 - 200 000.

11. Az 1. igénypont szerinti polimer, amelynek tömeg szerinti átlagos molekulatömege 2000 - 2 000 000.

12. Eljárás az 1. igénypont szerinti polimer előállítására, **azzal jellemezve**, hogy egy telítetlen karbonsavat vagy annak sóját vagy anhidridjét és egy (VI) általános képletű vegyületet



- amely képletben

R₄ és R₅ jelentése egymástól függetlenül szabad gyök iniciá-

tor jelenlétében szabad gyököket stabilizáló szubsztituens -

kopolimerizálunk.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy olyan (VI) általános képletű vegyületet használunk, ahol R_4 és R_5 közül az egyik szubsztituens jelentése aril- vagy cianocsoport, és a másik szubsztituens jelentése aril-, alkil- vagy cianocsoport.

14. A 12. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy olyan (VI) általános képletű vegyületet használunk, ahol R_4 és R_5 jelentése fenilcsoport.

15. Az 1. igénypont szerinti polimer alkalmazása két és több vegyértékű fémek megkötésére.

16. Detergenskompozíció, amely legalább egy, detergensként hatásos vegyületet és detergensalkotó rendszert is tartalmaz, amely legalább részben az 1. igénypont szerinti polimerből áll.

17. A 16. igénypont szerinti detergenskompozíció, amely 0,5-60 tömeg% detergensként hatásos vegyületet és 15-80 tömeg% detergensalkotó rendszert tartalmaz, amely legalább részben az 1. igénypont szerinti polimerből áll.

18. A 16. igénypont szerinti detergenskompozíció, amely 1-80 tömeg% 1. igénypont szerinti polimert tartalmaz.

34 oldal az elvétel
helyén

UNILEVER NV helyett
a meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.