



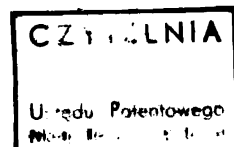
Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono 11.12.78 (P. 211635)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono 03.12.79

Opis patentowy opublikowano 31.03.1982



Twórcy wynalazku: Alojzy Kłopotek, Danuta Własiuk, Gabriela Działo

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania kopolimerów wielofunkcyjnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kopolimerów wielofunkcyjnych. Kopolimery te wykazują jednocześnie własności sekwestrujące, myjące i dezynfekujące. Kopolimery wielofunkcyjne w postaci czystej lub mieszanin z innymi substancjami mogą być stosowane jak o preparaty sekwestrująco-myjąco-dezynfekujące w gospodarstwie domowym, rolnictwie, weterynarii, medycynie, przemyśle spożywczym i gospodarce komunalnej.

Własności sekwestrująco-myjące wykazują sulfonowane estry kwasu maleinowego z sacharydami i polisacharydami, których sposoby wytwarzania podano w opisie patentowym USA nr 3756966 oraz sole monoestrów kwasu tiowubursztynowego z wyższymi etoksylovanymi alkoholami tłuszczowymi, których metody otrzymywania przedstawiono w opisie patentowym USA nr 3976586. Własności myjąco-dezynfekujące wykazują związki kompleksowe halogenów z substancjami powierzchniowo czynnymi, otrzymane według patentów PRL nr 86956, 86578, 86611 i 88777.

Sulfonowane estry kwasu maleinowego z sacharydami i polisacharydami oraz sole monoestrów kwasu tiowubursztynowego z wyższymi etoksylovanymi alkoholami tłuszczowymi nie wykazują zdolności dezynfekujących.

Substancje te używane do prania, mycia i czyszczenia stwarzają możliwości przetrwania i rozwoju drobnoustrojów. Związki kompleksowe halogenów z substancjami powierzchniowo czynnymi nie wykazują zdolności sekwestrujących i przy zastosowaniu ich w recepturach

2

preparatów myjąco-dezynfekujących należało wprowadzić dodatkowe składniki pozwalające na uzyskanie efektu sekwestrowania jonów wapniowych i magnezowych. Podobnie dla nadania własności dezynfekujących preparatom zawierającym związki sekwestrująco-myjące należało wprowadzić do receptury dezynfektant. Uzyskanie preparatów wielofunkcyjnych (myjąco-dezynfekująco-sekwestrujących) wiąże się z wieloma trudnościami związanymi z ograniczeniem możliwości zastosowań składników nadających odpowiednie własności recepturze, z uwagi na przykład na ograniczenie zakresu pH, rozpuszczalności, itp. Nieoczekiwanie stwierdzono, że można otrzymać kopolimery wielofunkcyjne, wykazujące jednocześnie działanie sekwestrujące, myjące i dezynfekujące.

Sposób wytwarzania kopolimerów wielofunkcyjnych według wynalazku charakteryzuje się tym, że w wyniku czterostadiowej syntezy z substratów, którymi są etoksylowane nienasycone alkohole tłuszczowe, bezwodnik octowy, kwas akrylowy, wodorotlenki metali ziem alkalicznych i trójhaleogenki potasowe, otrzymuje się związki kompleksowe halogenów z solami alkalicznymi kopolimerów etoksylovanych alkoholi tłuszczowych i kwasu akrylowego, wykazujące własności sekwestrująco-myjąco-dezynfekujące.

Sposób wytwarzania kopolimerów wielofunkcyjnych według wynalazku polega na przeprowadzeniu następujących reakcji:

— reakcji estryfikacji etoksylovanych nienasyconych

alkoholi tłuszczowych bezwodnikiem kwasu octowego w temperaturze 373 K, pod ciśnieniem atmosferycznym i w obecności katalizatora, korzystnie — kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora, która przebiega zgodnie z równaniem przedstawionym na rys. 1, gdzie: R — rodnik alkilowy o ilości atomów węgla od 2 do 11, $y = 3-12$, $m = 2-4$ i $n = 1-50$.

Powstały w wyniku reakcji kwas octowy zobojętnia się kwaśnym węglanem sodowym,

— reakcji kopolimeryzacji octanu etoksylogowanego nienasyconego alkoholu tłuszczowego i kwasu akrylowego w temperaturze 353–413 K, pod ciśnieniem atmosferycznym i w obecności nadtlenu benzoilu jako katalizatora, której przebieg ilustruje równanie przedstawione na rys. 2, gdzie: R — rodnik alkilowy o ilości atomów węgla od 2 do 11, $y = 3-12$, $m = 2-4$, $n = 1-50$, $p = 1-8$, $z = 1-10$,

— reakcji zmydlenia i zobojętniania kopolimeru octanu etoksylogowanego alkoholu tłuszczowego i kwasu akrylowego wodorotlenkiem metalu alkalicznego, rozpuszczonym w 96% alkoholu etylowym, w temperaturze 373 K i pod ciśnieniem atmosferycznym, które przebiega zgodnie z równaniem przedstawionym na rys. 3, gdzie: R — rodnik alkilowy o ilości atomów węgla od 2 do 11, $y = 3-12$, $m = 2-4$, $n = 1-50$, $p = 1-8$, $z = 1-10$, Me — metal alkaliczny np. Na lub K.

Otrzymaną sól metalu alkalicznego i kwasu akrylowego oddziela się od ubocznych produktów reakcji i alkoholu etylowego przez wirowanie,

— reakcji kompleksowania soli metalu alkalicznego kopolimeru etoksylogowanego alkoholu tłuszczowego i kwasu akrylowego z halogenami lub z wiązkami międzyhalogenowymi, występującymi w postaci trójhalegenków potasowych. W tym celu na sól metalu alkalicznego kopolimeru etoksylogowanego alkoholu tłuszczowego i kwasu akrylowego działa się nasyconymi roztworami trójhalegenków potasowych w temperaturze nie przekraczającej 313 K i pod ciśnieniem atmosferycznym w takim stosunku ilościowym, że na dwie grupy hydroksylowe kopolimeru wprowadza się maksymalnie jedną cząsteczkę trójhalegenku potasowego. Przebieg reakcji kompleksowania obrazuje równanie przedstawione na rys. 4 gdzie: R — rodnik alkilowy o ilości atomów węgla od 2 do 11, $y = 3-12$, $m = 2-4$, $n = 1-50$, $p = 1-8$, $z = 1-10$, Me — metal alkaliczny Na lub K, X = J, Br lub Cl.

Sposób według wynalazku pozwala uzyskać kopolimery wielofunkcyjne, będące kompleksami z kopolimerami etoksylogowanych nienasyconych alkoholi tłuszczowych i kwasu akrylowego. Wykazują one dobre własności sekwestrujące i myjące połączone z silnym działaniem bakterio-, grzybo- i wirusobójczym — bez działań ubocznych, nie wywołują podrażnienia oraz zabarwienia skóry, błon śluzowych, układu oddechowego i są nietoksyczne dla organizmów stałocieplnych.

Kopolimery wielofunkcyjne są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie. W roztworach wodnych tworzą rozpuszczalne w wodzie kompleksy z jonami wywołującymi twardość wody i w ten sposób zapobiegają tworzeniu i osadzaniu się na mytych powierzchniach

trudno rozpuszczalnych w wodzie soli wapniowych i magnezowych. Otrzymane według wynalazku kopolimery wielofunkcyjne obniżają napięcie powierzchniowe przez tworzenie błonek adsorpcyjnych na granicy podziału faz i nadają wytrzymałość błonce adsorpcyjnej, dzięki czemu wykazują bardzo dobre własności myjące, zwilżające, emulgujące i dyspergujące.

Kopolimery wielofunkcyjne skutecznie zwalczają bakterie, wirusy, grzyby, drożdże i pierwotniaki. Stosowane jako bakteriocydy wykazują aktywne działanie w stosunku zarówno do mikroorganizmów gram-dodatnich, jak i gram-ujemnych. Niszczą większość bakterii przetrwalnikujących. Nieoczekiwanie okazało się, że własności sekwestrujące kopolimerów wielofunkcyjnych wzmagają ich własności mikrobiobójcze.

Otrzymane według wynalazku kopolimery wielofunkcyjne mogą być stosowane bezpośrednio lub w kompozycji z innymi wypełniaczami aktywnymi jako środki sekwestrująco-myjąco-dezynfekujące do czyszczenia urządzeń udojowych, aparatury, urządzeń i zbiorników w przemyśle mleczarskim, mięsnym, piwowarskim, winiarskim, w hodowli zwierząt i drobiu oraz do czyszczenia naczyń, posadzek, urządzeń sanitarnych i innych w gospodarstwie domowym oraz w gospodarce komunalnej. Są one szczególnie przydatne jako ciekłe środki do mechanicznego czyszczenia, gdyż obok bardzo dobrych własności myjących i antydrobnoustrojowych wykazują również zdolność do zmękczenia wody, usuwania kamienia wodnego, mlecznego i innych oraz zapobiegają tworzeniu się różnorodnych osadów w dyszach oraz na pozostałych elementach urządzeń czyszczących i czyszczonych, co związane jest z ich własnościami sekwestrującymi.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach wykonania:

Przykład I. 400 g eteru mono-cis-8-oktadecenowego glikolu trójetylenowego o wzorze $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8-(\text{OC}_2\text{H}_4)_3-\text{OH}$ wprowadza się do reaktora szklanego zawierającego 204 g świeżego przedestylowanego bezwodnika kwasu octowego i 3 g kwasu p-toluenosulfonowego. Zawartość reaktora miesza się za pomocą mieszadła mechanicznego. Zawartość reaktora ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do temperatury 313 K i utrzymuje w tej temperaturze przez 3 godziny. Następnie do reaktora dodaje się 200 cm³ wody i ponownie ogrzewa do temperatury 373 K, utrzymując masę reakcyjną w stanie wrzenia przez 1 godzinę. Po upływie tego czasu zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 293 K i zobojętnia wydzielony w procesie estryfikacji kwas octowy przez dodanie 168 g kwaśnego węglanu sodowego (NaHCO_3). Zawartość reaktora przelewa się do szklanego rozdzielacza i wyodrębnia z niej ester kwasu octowego i alkoholu cis-oleilowego oksyetylenowanego trzema molami tlenu etylenu za pomocą ekstrakcji — przy użyciu 500 cm³ benzenu. Warstwę benzenową przesącza się przez złożę (ok. 100 g) bez wodnego siarczanu sodowego. Benzen oddestylowuje się, a otrzymany ester kwasu octowego i eteru mono-cis-8-oktadecenowego glikolu trójetylenowego w ilości 438 g wprowadza się do reaktora szklanego, zaopatrzo-

nego w mieszkadło, termometr i wkraplacz. Do reaktora dodaje się 7 g nadtlenu benzoilu i podgrzewa zawartość reaktora mieszając do temperatury 353 K. Następnie przy ciągłym mieszaniu w ciągu jednej godziny wkrapla się do reaktora monomer kwasu akrylowego w ilości 428 g. Nie przerywając mieszania masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 413 K i w tej temperaturze prowadzi się jeszcze reakcję kopolimeryzacji przez 4 godziny. Następnie do otrzymanego w reaktorze kopolimeru octanu trójoksyetylenowanego alkoholu olejowego i kwasu akrylowego dodaje się 392 g wodorotlenku potasowego, rozpuszczonego w 96% alkoholu etylowym. Reaktor zamknięty chłodnicą zwrotną ogrzewa się do temperatury 373 K i w tej temperaturze utrzymuje się zawartość reaktora przez 2 godziny. Otrzymaną zawiesinę soli potasowej kopolimeru trójoksyetylenowanego alkoholu olejowego i kwasu akrylowego w alkoholu etylowym wydziela się z masy reakcyjnej przez odwirowanie. Z kolei do reaktora szklanego lub emaliowanego wprowadza się 1031 g otrzymanej soli potasowej kopolimeru trójoksyetylenowanego alkoholu olejowego i kwasu akrylowego. Zawartość reaktora miesza się za pomocą mieszkadła mechanicznego i dozuje do niej pod ciśnieniem atmosferycznym 208 g roztworu trójjodku potasowego, zawierającego 78,46% KJ₃ i 2154% H₂O. Temperaturę egzotermiczną reakcji otrzymuje się w granicach 303–313 K przez stopniowe dozowanie roztworu KJ₃ oraz przez chłodzenie płaszcza reaktora wodą. W wyniku reakcji otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie kopolimer trójoksyetylenowanego olejowego alkoholu i kwasu akrylowego skompleksowany z jodem, który wykazuje jednocześnie własności sekwestrujące, myjące i dezynfekujące. Ogólna wydajność procesu syntezy wynosi 90,0%.

Przykład II. Do reaktora kwasoodpornego, zaopatrzonego w płaszczy grzejny, chłodnicę i mieszkadło mechaniczne, wprowadza się 5,64 kg eteru mono-9-tetradecenowego glikolu ośmioetylenowego o wzorze $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8-(\text{OC}_2\text{H}_4)_8-\text{OH}$, 2,04 kg bezwodnika kwasu octowego i 0,04 kg kwasu p-toluenosulfonowego. Mieszając zawartość reaktora podgrzewa się pod chłodnicą zwrotną do temperatury 373 K i utrzymuje w tej temperaturze przez 3 godziny. Następnie dodaje się 2 dm³ wody i ponownie ogrzewa do temperatury 373 K, utrzymując masę reakcyjną w stanie wrzenia przez 1 godzinę.

Po upływie tego czasu zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 293 K i zobojętnia wydzielony w procesie estryfikacji kwas octowy przez dodanie 1,68 kg kwaśnego węglanu sodowego. Zawartość reaktora spuszcza się do kwasoodpornego ekstraktora rozdzielacza i wyodrębnia z niej ester kwasu octowego i alkoholu oleomirystylowego oksyetylenowanego ośmioma molami tlenu etylenu za pomocą ekstrakcji przy użyciu około 5 dm³ benzenu. Warstwę benzenową przesącza się przez złożę (ok. 1 kg) bezwodnego siarczanu sodowego. Benzen oddestylowuje się, a otrzymany ester kwasu octowego i eteru mono-9-tetradecenowego glikolu ośmioetylenowego wprowadza się do reaktora kwasoodpornego, zaopatrzonego w

mieszkadło mechaniczne, termometr i wkraplacz. Do reaktora dodaje się następnie 75 g nadtlenu benzoilu i mieszając podgrzewa zawartość reaktora do temperatury 353 K. Z kolei przy ciągłym mieszaniu w czasie 1 godziny wkrapla się do reaktora 1,44 kg monomeru kwasu akrylowego. Nie przerywając mieszania masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 413 K i w tej temperaturze prowadzi się reakcję kopolimeryzacji jeszcze przez 4 godziny. Następnie do otrzymanego w reaktorze kopolimeru octanu ośmiooksyetylenowanego alkoholu oleomirystylowego i kwasu akrylowego dodaje się 1,20 kg wodorotlenku sodowego, rozpuszczonego w 96% alkoholu etylowym. Reaktor zamknięty chłodnicą zwrotną ogrzewa się do temperatury 373 K i w tej temperaturze utrzymuje się zawartość reaktora przez 2 godziny. Otrzymaną sól sodową kopolimeru ośmiooksyetylenowanego alkoholu oleomirystylowego i kwasu akrylowego oddziela się od pozostałych składników mieszaniny za pomocą wirówki. Otrzymaną sól sodową kopolimeru wprowadza się do reaktora emaliowanego lub szklanego. Zawartość reaktora miesza się za pomocą mieszkadła mechanicznego i pod ciśnieniem atmosferycznym dozuje się do niej 1,82 kg wodnego roztworu dwuchloroiodku potasowego, zawierającego 51,93% KJCl₂ i 48,07% H₂O. Temperaturę egzotermiczną reakcji utrzymuje się w granicach 303–313 K przez stopniowe dozowanie roztworu KJCl₂ oraz przez chłodzenie reaktora wodą. W wyniku reakcji otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie kopolimer ośmiooksyetylenowanego alkoholu oleomirystylowego i kwasu akrylowego skompleksowany chlorkiem jodu, posiadający własności sekwestrująco-myjąco-dezynfekujące. Ogólna wydajność procesu syntezy kopolimeru wielofunkcyjnego wynosi 90,2%.

Przykład III. Do reaktora kwasoodpornego, zaopatrzonego w płaszczy grzejny, chłodnicę i mieszkadło mechaniczne, wprowadza się 99,9 kg eteru mono-9-heksadecenowego glikolu ośmioetylenowo-siedmiopropylenowego o wzorze: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8-(\text{OC}_2\text{H}_4)_8-(\text{OC}_3\text{H}_6)_7-\text{OH}$, 10,2 kg bezwodnika kwasu octowego i 0,6 kg kwasu p-toluenosulfonowego. Mieszając zawartość reaktora podgrzewa się pod chłodnicą zwrotną do temperatury 373 K i utrzymuje w tej temperaturze przez 3 godziny. Następnie do reaktora dodaje się 20 dm³ wody i ponownie ogrzewa do temperatury 373 K, utrzymując masę reakcyjną w stanie wrzenia przez 1 godzinę. Po upływie tego czasu zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 293 K i zobojętnia w procesie estryfikacji kwas octowy przez dodanie 8,4 kg NaHCO₃. Zawartość reaktora spuszcza się do kwasoodpornego ekstraktora-rozdzielacza i wyodrębnia z niej ester kwasu octowego i alkoholu oleocetylowego etoksyowanego ośmioma molami tlenu etylenu i siedmioma molami tlenu propylenu za pomocą ekstrakcji — przy użyciu 50 dm³ benzenu. Warstwę benzenową przesącza się przez złożę (ok. 10 kg) bezwodnego siarczanu sodowego. Benzen oddestylowuje się, a otrzymany ester kwasu octowego i etoksyowanego alkoholu oleocetylowego wprowadza się do reaktora kwasoodpornego, zaopatrzonego w mieszkadło mechani-

czne, termometr i wkraplacz. Do reaktora dodaje się następnie 1,4 kg nadtlenu benzoilu i mieszając podgrzewa zawartość reaktora do temperatury 353 K. Z kolei przy ciągłym mieszaniu w czasie 1 godziny wkrapla się do reaktora 36 kg monomeru kwasu akrylowego. Nie przerywając mieszania masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 413 K i w tej temperaturze prowadzi się reakcję kopolimeryzacji jeszcze przez 4 godziny. Następnie do otrzymanego w reaktorze kopolimeru octanu ośmiooksyetylenowanego i siedmiooksyetylenowanego alkoholu oleocetylowego oraz kwasu akrylowego dodaje się 26,9 kg wodorotlenku potasowego, rozpuszczonego w 96% alkoholu etylowym. Zamknięty chłodnicą zwrotną ogrzewa się do temperatury 373 K i w tej temperaturze utrzymuje się masę reakcyjną przez 2 godziny. Otrzymaną sól potasową kopolimeru ośmiooksyetylenowanego oraz siedmiooksyetylenowanego alkoholu oleocetylowego i kwasu akrylowego oddziela się od pozostałych składników mieszaniny poreakcyjnej za pomocą wirówki. Uzyskaną sól potasową kopolimeru wprowadza się do emaliowanego reaktora. Zawartość reaktora miesza się za pomocą mechanicznego mieszadła i pod ciśnieniem atmosferycznym dozuje się do niej za pomocą wkraplacza 10,52 kg wodnego roztworu trójbromku potasowego, zawierającego 60,44% KBr₃ i 39,56% H₂O. Temperaturę egzotermiczną reakcji utrzymuje się w granicach 303–313 K przez stopniowe dozowanie w czasie 0,25–0,5 h roztworu KBr₃ oraz przez chłodzenie reaktora wodą. W wyniku reakcji otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie kopolimer etoksylowanego alkoholu oleocetylowego i kwasu akrylowego skompleksowany z bromem, wykazujący równoległe własności sekwestrujące, myjące i dezynfekujące. Ogólna wydajność procesu syntezy kopolimeru wielofunkcyjnego wynosi 90,3%. Tak otrzymany kopolimer po rozcieńczeniu wodą w stosunku do 1:10 do 1:500 można stosować jako środek sekwestrująco-myjący-dezynfekujący do czyszczenia urządzeń udojowych, aparatury i urządzeń w przemyśle spożywczym, naczyń w gospodarstwie domowym i w zakładach zbiorowego żywienia oraz posadzek i urządzeń sanitarnych w gospodarstwie domowym i w obiektach użyteczności publicznej.

Przykład IV. Do reaktora kwasoodpornego, zaopatrzonego w płaszcz grzejny, chłodnicę i mieszadło mechaniczne, wprowadza się 19,08 kg eteru cis 13-dokozenowego glikolu trzydziestosześcioetylenowego o wzorze $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}-\text{(OC}_2\text{H}_4)_{12}-\text{(OC}_2\text{H}_4)_{36}-\text{OH}$, 1,02 kg bezwodnika kwasu octowego i 52 g kwasu p-toluenosulfonowego. Mieszając zawartość reaktora podgrzewa się pod chłodnicą zwrotną do temperatury 373 K i utrzymuje się w tej temperaturze przez 3 godziny. Następnie do reaktora dodaje się 2 dm³ wody i ponownie ogrzewa do temperatury 373 K, utrzymując masę reakcyjną w stanie wrzenia przez 1 godzinę. Po upływie tego czasu zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 293 K i zubożętnia wydzieleny w procesie estryfikacji kwas octowy przez dodanie 0,84 kg kwaśnego węgla sodowego. Zawartość reaktora spuszcza się do kwasoodpornego ekstraktora rozdzielacza i wyodrębnia z niej ester kwasu octowego i

alkoholu erukowego etoksylowanego 36 molami tlenu etylenu za pomocą ekstrakcji — przy użyciu 5 dm³ benzenu. Warstwę benzenową przesącza się przez złożę (ok. 1 kg) bezwodnego siarczanu sodowego. Benzen oddestylowuje się, a otrzymany ester kwasu octowego i etoksylowanego alkoholu erukowego wprowadza się do reaktora kwasoodpornego, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz.

Do reaktora dodaje się następnie 0,108 kg nadtlenu benzoilu i mieszając podgrzewa się zawartość reaktora do temperatury 353 K. Z kolei przy ciągłym mieszaniu w czasie 1 godziny wkrapla się do reaktora 2,10 kg monomeru kwasu akrylowego. Nie przerywając mieszania masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 413 K i w tej temperaturze prowadzi się reakcję kopolimeryzacji jeszcze przez 4 godziny. Następnie do otrzymanego w reaktorze kopolimeru octanu trzydziestosześciooksyetylenowanego alkoholu erukowego i kwasu akrylowego dodaje się 2,22 kg wodorotlenku potasowego rozpuszczonego w 96% alkoholu etylowym. Zamknięty chłodnicą zwrotną reaktor ogrzewa się do temperatury 373 K i w tej temperaturze utrzymuje się masę reakcyjną przez 2 godziny. Otrzymaną sól potasową kopolimeru trzydziestosześciooksyetylenowanego alkoholu erukowego i kwasu akrylowego oddziela się od pozostałych składników mieszaniny poreakcyjnej za pomocą wirówki. Wydzieloną sól kopolimeru wprowadza się do emaliowanego lub szklanego reaktora. Zawartość miesza się za pomocą mechanicznego mieszadła i pod ciśnieniem atmosferycznym dozuje się do niego za pomocą wkraplacza 1,768 kg wodnego dwubromojodku potasowego, zawierającego 73,87% KJBr₂ i 26,13% H₂O. Temperaturę egzotermicznej reakcji utrzymuje się w granicach 303–313 K przez stopniowe dozowanie w czasie 0,25–0,5 godziny roztworu KJBr₂ oraz przez chłodzenie reaktora wodą. W wyniku reakcji otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie kopolimer etoksylowanego alkoholu erukowego i kwasu akrylowego skompleksowany bromkiem jodu, wykazujący własności sekwestrująco-myjące-dezynfekujące. Ogólna wydajność syntezy kopolimeru wielofunkcyjnego wynosi 89,8%.

Przykład V. Do reaktora kwasoodpornego zaopatrzonego w płaszcz grzejny, chłodnicę i mieszadło mechaniczne, wprowadza się 9,86 kg eteru 9,12-oktadekadienowego glikolu dziesięciobutylenowego o wzorze $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{CH}_2)_8-\text{(OC}_2\text{H}_4)_{10}-\text{OH}$, 1,02 kg bezwodnika kwasu octowego i 0,06 kg kwasu p-toluenosulfonowego. Mieszając zawartość reaktora podgrzewa się pod chłodnicą zwrotną do temperatury 373 K i utrzymuje się w tej temperaturze przez 3 godziny. Następnie do reaktora dodaje się 2 dm³ wody i ponownie ogrzewa do temperatury 373 K, utrzymując masę reakcyjną w stanie wrzenia przez 1 godzinę. Po upływie tego czasu zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 293 K i zubożętnia się wydzieleny w procesie estryfikacji kwas octowy przez dodanie 0,84 kg kwaśnego węgla sodowego. Zawartość reaktora spuszcza się do kwasoodpornego ekstraktora rozdzielacza i wyodrębnia z niej ester kwasu octowego i alkoholu linolowego etoksylowanego dziesię-

cioma molami tlenu butylenu za pomocą selektywnej ekstrakcji — przy użyciu 5 dm³ benzenu. Warstwę benzenową przesącza się przez złożę (ok. 1 kg) bezwodnego siarczanu sodowego. Benzen oddestylowuje się, a otrzymany ester kwasu octowego i oksybutylenowanego alkoholu linolowego wprowadza się do reaktora kwasoodpornego, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz. Do reaktora dodaje się następnie 0,088 kg nadtlenu benzoilu i mieszając podgrzewa się zawartość reaktora do temperatury 353 K. Z kolei przy ciągłym mieszaniu w czasie 1 godziny wkrapla się do reaktora 4,32 kg monomeru kwasu akrylowego. Nie przerywając mieszania masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 413 K i w tej temperaturze prowadzi się proces polimeryzacji jeszcze przez 4 godziny. Następnie do otrzymanego w reaktorze kopolimeru octanu dziesięciooksybutylenowanego alkoholu linolowego i kwasu akrylowego dodaje się 3,92 kg wodorotlenku potasowego rozpuszczonego w 96% alkoholu etylowym. Zamknięty chłodnicą zwrotną reaktor ogrzewa się do temperatury 373 K i w tej temperaturze utrzymuje się masę reakcyjną przez 2 godziny. Otrzymaną sól potasową kopolimeru dziesięciooksybutylenowanego alkoholu linolowego i kwasu akrylowego oddziela się od pozostałych składników mieszaniny poreakcyjnej za pomocą wirówki. Wydzieloną sól potasową kopolimeru wprowadza się do emaliowanego lub szklanego reaktora. Zawartość reaktora miesza się za pomocą mechanicznego mieszadła i pod ciśnieniem atmosferycznym dozuje się do niej za pomocą wkraplacza 2,503 kg wodnego roztworu chlorobromojodku potasowego, zawierającego 56,20% KJBrCl i 43,80% H₂O. Temperaturę egzotermicznej reakcji utrzymuje się w granicach 298–308 K przez stopniowe dozowanie w czasie 0,3–0,5 godziny roztworu KJBrCl oraz przez chłodzenie reaktora wodą. W wyniku reakcji kompleksowania otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie kopolimer oksybutylenowanego alkoholu linolowego i kwasu akrylowego skompleksowanego z halogenami, charakteryzujący się własnościami sekwestrująco-myjąco-dezynfekującymi. Ogólna wydajność procesu wytwarzania kopolimeru wielofunkcyjnego wynosi 89,5%.

Przykład VI. Do reaktora kwasoodpornego, zaopatrzonego w element grzejny, chłodnicę i mieszadło mechaniczne wprowadza się 105,9 kg mieszaniny nienasyconych alkoholi tłuszczowych etoksyłowanych 18 molami tlenu etylenu w stosunku do średniego ciężaru cząsteczkowego — o wzorze ogólnym $R-(OC_2H_4)_n-OH$, gdzie R — oznacza nienasycony alifatyczny rodnik węglowodorowy o długości łańcucha węglowego od C₁₄ do C₂₂. Z kolei do reaktora dodaje się 10,2 kg bezwodnika kwasu octowego i 0,07 kg kwasu p-toluenosulfonowego. Mieszając zawartość reaktora podgrzewa się pod chłodnicą zwrotną do temperatury 373 K i utrzymuje w tej temperaturze przez 3 godziny. Następnie do reaktora dodaje się 20 dm³ wody i ponownie ogrzewa do temperatury 373 K, utrzymując masę reakcyjną w stanie wrzenia przez 1 godzinę. Po upływie tego czasu zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 293 K i zubożnioną wydzieloną w procesie estryfikacji kwas octowy przez

dodanie 8,4 kg kwaśnego węglanu sodowego. Zawartość reaktora spuszcza się do kwasoodpornego ekstraktora-rozdzielacza i wyodrębnia z niej estry kwasu octowego i oksyetylenowanych nienasyconych alkoholi tłuszczowych za pomocą selektywnej ekstrakcji — przy użyciu 50 dm³ benzenu. Warstwę benzenową przesącza się przez złożę (ok. 10 kg) bezwodnego siarczanu sodowego. Benzen oddestylowuje się, a następnie otrzymane estry kwasu octowego i oksyetylenowanych nienasyconych alkoholi tłuszczowych wprowadza się do reaktora kwasoodpornego, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz. Do reaktora dodaje się następnie 1,52 kg nadtlenu benzoilu i mieszając podgrzewa się zawartość reaktora do temperatury 353 K. Z kolei przy ciągłym mieszaniu w czasie 1 godziny, wkrapla się do reaktora 43,2 kg monomeru kwasu akrylowego. Nie przerywając mieszania masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 413 K i w tej temperaturze prowadzi się proces kopolimeryzacji jeszcze przez 4 godziny. Następnie do otrzymanych w reaktorze kopolimerów octanów etoksyłowanych nienasyconych kwasów tłuszczowych i kwasu akrylowego dodaje się 28,0 kg wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 96% alkoholu etylowym. Zamknięty chłodnicą zwrotną reaktor ogrzewa się do temperatury 373 K i w tej temperaturze prowadzi się proces zmydlania i neutralizacji przez 2 godziny.

Otrzymane sole sodowe kopolimerów etoksyłowanych nienasyconych alkoholi tłuszczowych i kwasu akrylowego oddziela się od pozostałych składników mieszaniny poreakcyjnej za pomocą wirówki. Wydzieloną mieszaninę soli sodowych kopolimerów wprowadza się do emaliowanego reaktora. Zawartość miesza się za pomocą mechanicznego mieszadła i pod ciśnieniem atmosferycznym dozuje się do niej 42,81 kg wodnego roztworu trójjodku potasowego, zawierającego 78,46% KJ₃ i 21,54% H₂O. Temperaturę egzotermicznej reakcji utrzymuje się w granicach 303–313 K przez stopniowe dozowanie w czasie 0,3–0,5 godziny roztworu KJ₃ oraz przez chłodzenie reaktora wodą. Produktem reakcji kompleksowania są rozpuszczalne w wodzie kopolimery oksyetylenowanych nienasyconych alkoholi tłuszczowych C₁₄–C₂₂ i kwasu akrylowego skompleksowanego z jodem, wykazujące jednocześnie własności sekwestrujące, myjące i dezynfekujące. Łączna wydajność procesów wytwarzania kopolimerów wielofunkcyjnych wynosi ok. 90%. W ten sposób otrzymane kopolimery po rozcieńczeniu wodą w stosunku od 1:10 do 1:200 można stosować jako środki sekwestrująco-myjąco-dezynfekujące do czyszczenia urządzeń sanitarnych i posadzek w gospodarstwie domowym oraz w obiektach użyteczności publicznej, do mycia i odkażania aparatury udojowej, butelek, naczyń, zbiorników, aparatury i urządzeń w przemyśle mleczarskim, mięsny, piwowarskim, winiarskim oraz w innych gałęziach przemysłu spożywczego.

Przykład VII. Wytworzony według przykładu I kopolimer trójoksyetylenowanego alkoholu oleilowego i kwasu akrylowego skompleksowany z jodem poddano badaniom sekwestrującym znaną metodą. W tym celu do kilku kolb stożkowych o pojemności 200 cm³ odpipet-

wano po 10 cm³ 1% wodnego roztworu kopolimeru o pH=8,0, zawierającego dodatkowo 0,4 g/dm³ dziewięciooksyetylenowanego nonylofenolu, dodanego w celu zmniejszenia szybkości sedimentacji osadu oraz po 5 cm³ 2% roztworu Na₂Cl₃. Do kolby nr 1 wdroplono z biurety 0,5 cm³ 0,44% roztworu CaCl₂·6H₂O. Zawartość kolby mieszano w ciągu 3 minut, a następnie mierzono przepuszczalność światła. Jako roztwór odniesienia zastosowano roztwór z kolby nr 2, do którego nie wdroplono roztworu CaCl₂·6H₂O. Dla znalezienia zdolności sekwestrującej sporządza się krzywą wzorcową zależności przepuszczalności światła od zawartości w roztworze CaCl₂. Znając przepuszczalność światła badanego roztworu środka sekwestrującego odczytuje się z krzywej wzorcowej zawartość w nim CaCl₂, co pozwala obliczyć pojemność sekwestrującą badanego sekwestranta. Znalaziona w ten sposób zdolność kompleksowania jonów Ca²⁺ przez badany kopolimer wynosi 98 mg CaCO₃/g i zbliżona jest do zdolności sekwestrującej pirofosforanu czterosodowego.

Przykład VIII. Wytworzony według przykładu I kopolimer trójoksyetylenowanego alkoholu olejowego i kwasu akrylowego skompleksowany z jodem poddano badaniom na zdolność myjącą w porównaniu ze znanym krajowym środkiem do mycia naczyń „Nefryt”, którego zdolność myjącą przyjęto za 100%. Badania prowadzono w następujących warunkach: powierzchnia brudzona i myta — płytki szklane o ściśle określonych wymiarach i z tego samego rodzaju szkła, zabrudzenie — mleko spożywcze o zawartości 2% tłuszczu i kwasowości 6,5—7,4°SH wg PN—61/A—86003, czas brudzenia — 15 minut, czas wysychania zabrudzonych płytek — 18 h w temperaturze 293 K i wilgotności względnej 65%, stężenie wodnego roztworu środka myjącego — 12 g/dm³ „Nefryt” i 3,77 g/dm³ kopolimeru, temperatura mycia — 308 K. Jako metodę oceny zdolności myjącej zastosowano pomiar zwilżania szkła metodą wagową.

Zwilżalność powierzchni szkła (w procentach) obliczono ze wzoru:

$$Z = \frac{a \cdot 100}{b}$$

gdzie: Z — zwilżalność w %,

- a — masa wody w gramach, która zwilżała płytkę szklaną umytą kopolimerem,
- b — masa wody w gramach, która zwilżała tego samego rodzaju i o tych samych wymiarach płytkę szklaną, umytą roztworem wzorcowym (roztworem „Nefrytu”).

Ustalona w ten sposób zdolność myjąca badanego kopolimeru wynosi 117,5% i jest wyższa od znanego środka do mycia naczyń „Nefryt” o 17,5%.

Przykład IX. Przebadano znanymi metodami mikrobiologicznymi działanie bójce kopolimeru otrzymanego według przykładu I w odniesieniu do drobnoustrojów występujących w monokulturach (bakterii choro-

twórczych i grzybów). Określono minimalne stężenie bójce związku w stosunku do drobnoustrojów testowych w zależności od czasu działania i temperatury (288—310 K). Wyniki przedstawia tablica 1.

T a b l i c a
Stężenie mikrobiobójcze kopolimeru wielofunkcyjnego

Rodzaj drobnoustroju	Czas działania w min.	Stężenie bójce	Kontrola
1	2	3	4
Escherichia coli beta-hemolityczne	5	—	
	10	0,3%	wzrost
	30	bez zmian	obfity
	60	bez zmian	
Staphylococcus aureus	5	—	
	10	0,5%	wzrost
	30	bez zmian	obfity
	60	bez zmian	
Pseudomonas aeruginosa	5	—	
	10	0,8%	wzrost
	30	bez zmian	obfity
	60	bez zmian	
Streptococcus pyogenes	5	—	
	10	0,3%	wzrost
	30	bez zmian	obfity
	60	bez zmian	
Candida albicans	5	—	
	10	1,0%	wzrost
	30	bez zmian	obfity
	60	bez zmian	
Proteus vulgaris	5	—	
	10	0,9%	wzrost
	30	bez zmian	obfity
	60	bez zmian	
Trichophyton verrucosum	5	—	
	10	0,4%	wzrost
	30	bez zmian	obfity
	60	bez zmian	
Microsporum gypseum	5	—	
	10	0,75%	wzrost
	30	bez zmian	obfity
	60	bez zmian	

Przedstawione wyniki pozwalają stwierdzić, że związek otrzymany według wynalazku wykazuje działanie bójce w stosunku do drobnoustrojów testowych.

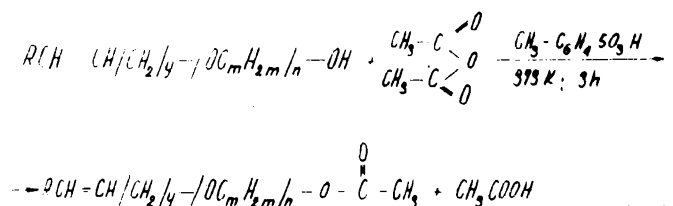
Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania kopolimerów wielofunkcyjnych, wykazujących własności sekwestrujące, myjące i dezynfekujące o wzorze 2 przedstawionym na rysunku w którym R — oznacza rodnik alkilowy C₂—C₁₁, y = 3—12, m = 2—4, n = 1—50, p = 1—8, Z = 1—10, Me, Na, lub K, X = J, Br lub Cl, **znamienny tym**, że najpierw etoksylovany nienasycony alkohol tłuszczowy poddaje się estryfikacji

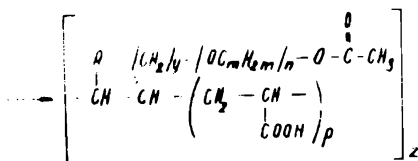
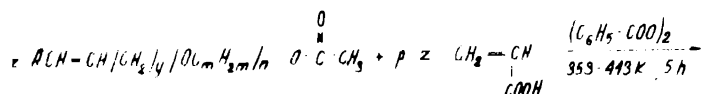
za pomocą bezwodnika octowego w temperaturze 372 K w obecności katalizatora, po czym octan nienasyconego alkoholu tłuszczowego kopolimeryzuje się z kwasem akrylowym w obecności nadtlenu benzoilu pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 353–413 K, a wytworzony kopolimer poddaje się neutralizacji i zmydleniu za pomocą wodorotlenku metalu alkalicznego w temperaturze 373 K pod ciśnieniem atmosferycznym i następnie kompleksuje się wytworzoną sól metalu alkalicznego kopolimeru etoksylowanego alkoholu tłuszczowego i kwasu akrylowego za pomocą nasycone-

go wodnego roztworu trójhalogenu potasowego, przy czym na dwie grupy hydroksylowe kopolimeru wprowadza się nie więcej niż jedną cząsteczkę trójhalogenu potasowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako trójhaleńki potasowe stosuje się KJ_3 , KBr_3 , KJBr_2 , KJCl_2 , KJBrCl , otrzymane w temperaturach nie wyższych od 333 K przez działanie w stosunkach stechiometrycznych wolnymi chlorowcami lub związkami międzyhalogenowymi na halogenki potasowe w postaci nasyconych roztworów wodnych.



Rys 1



Page 2

