



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

216 028 B

(21) A bejelentés ügyszám: P 96 03294
(22) A bejelentés napja: 1995. 05. 19.
(30) Elsőbbségi adatok:
94/06525 1994. 05. 30. FR
94/10857 1994. 09. 12. FR
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/FR 95/00658
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 95/32997

(51) Int. Cl.⁶

C 08 G 63/688
C 11 D 3/37

(40) A közzététel napja: 1997. 06. 30.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1999. 04. 28.

(72) Feltalálók:

David, Claire, Párizs (FR)
Fleury, Etienne, Irigny (FR)
Girardeau, Yvette, Fontaines/Saone (FR)

(73) Szabadalmas:

Rhone-Poulenc Chimie, Courbevoie (FR)

(74) Képvisező:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Szulfonált poliészterek szennyeződésgátlóként történő alkalmazása mosó, öblítő és textilkezelő készítményekben, és detergens készítmények**

KIVONAT

A találmány tárgya vízben diszpergálható vagy vízben oldható szulfonált poliészterek alkalmazása szennyeződésgátló szerként detergens készítményekben, ahol a poliésztereket egy dikarbonsav-monomerekből és poliol monomerekből álló monomer készítmény észterezésével és/vagy átészterezésével és polikondenzációjával lehet előállítani, ahol a monomer készítmény a következőket tartalmazza:

– egy (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer, amely egy vagy több dikarbonsavból vagy dikarbonsav-anhidridből áll, amely lehet tereftálsav vagy tereftálsav-anhidrid, izoftálsav vagy izoftálsav-anhidrid, vagy 2,6-naftalin-dikarbonsav vagy -anhidrid, vagy ezek észterei, olyan mennyiségben, hogy az (A)/(A)+(SA) molarány 95:100 és 60:100 közötti, előnyösen 93:100 és 65:100 közötti;

– egy (SA) szulfonált dikarbonsav-monomer, amely egy vagy több szulfonált aromás vagy szulfonált alifás dikarbonsavból vagy dikarbonsav-anhidridből vagy ezek észteriből áll, olyan mennyiségben, hogy az (SA)/(A)+(SA) molarány 5:100 és 40:100 közötti, előnyösen 7:100 és 35:100 közötti,

ahol az (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer és/vagy az (SA) szulfonált dikarbonsav-monomer leg-

feljebb 50 mol%-a, előnyösen legfeljebb 30 mol%-a helyettesítve lehet egy (HA) hidroxilezett monomer dikarbonsavval, amely egy vagy több hidroxilezett aromás vagy alifás dikarbonsavból vagy dikarbonsav-anhidridből vagy az említett hidroxilezett aromás vagy alifás dikarbonsav diészteréből áll;

– és egy (P) poliol monomer, amely egy vagy több poliolból áll, amely lehet etilén-glikol, propilén-glikol, dietilén-glikol, dipropilén-glikol, glicerin, 1,2,4-bután-triol vagy 1,2,3-bután-triol, olyan mennyiségben, hogy a (P) poliol monomer OH-csoportjai számának aránya / az (A)+(SA)+(HA) dikarbonsav-monomerek COOH-csoportjainak vagy COOH-val ekvivalens csoportjainak a számához 1,05–4 közötti, előnyösen 1,1–3,5 közötti, különösen előnyösen 1,8–3 közötti,

és, hogy a szulfonált poliészterek a következő tulajdonságokkal rendelkeznek:

– szám szerinti molekulatömegük <20 000,
– kéntartalmuk 0,5–10 tömeg%, előnyösen 1,2–8 tömeg%,
– és hidroxilcsoport-tartalmuk OH ekvivalens/kg polimerben kifejezve >0,2.

A találmány az ilyen poliésztereket tartalmazó detergens készítményekre is vonatkozik.

HU 216 028 B

A találmány tárgya új, vízben diszpergálható vagy vízben oldható szulfonált poliészterek alkalmazása szennyezésgátló (eltávolító) és/vagy a szennyezés ismételt lerakódását gátló, esetleg detergens hatású szerként mosó-, öblítő-, lágyítószerekben vagy szennyezésgátló kezelésre („finishing”) alkalmas készítményekben, valamint textíliák, főként poliészter alapú textíliák előkezeléssel vagy anélkül történő mosására, öblítésére, lágyítására vagy szennyezésgátló kezelésére.

A WO 92/04433. számú dokumentum olyan szulfonált poliészterek szennyeződésgátlóként történő alkalmazását ismerteti, amelyek láncvégi benzolszulfonsavból származó monofunkcionális csoportokat tartalmaznak.

A találmány szerint olyan vízben diszpergálható vagy vízben oldható szulfonált poliésztereket alkalmazunk, amelyekre jellemző, hogy egy a következő összetételű, dikarbonsavakat és poliolt tartalmazó monomer készítmény észterezésével és/vagy átészterezésével és polikondenzációjával állíthatók elő:

– egy (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer, amely egy vagy több dikarbonsavból vagy dikarbonsav-anhidridből áll, amely lehet tereftálsav vagy tereftálsav-anhidrid, izoftálsav vagy izoftálsav-anhidrid, vagy 2,6-naftalin-dikarbonsav, vagy ezek észterei, olyan mennyiségben, hogy az (A)/(A)+(SA) mólarány 95:100 és 60:100 közötti, előnyösen 93:100 és 65:100 közötti;

– egy (SA) szulfonált dikarbonsav-monomer, amely egy vagy több szulfonált aromás vagy szulfonált alifás dikarbonsavból vagy dikarbonsav-anhidridből vagy ezek észtereiből áll, olyan mennyiségben, hogy az (SA)/(A)+(SA) mólarány 5:100 és 40:100 közötti, előnyösen 7:100 és 35:100 közötti,

ahol az (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer és/vagy az (SA) szulfonált dikarbonsav-monomer legfeljebb 50 mol%-a, előnyösen legfeljebb 30 mol%-a helyettesítve lehet egy (HA) hidroxilezett dikarbonsav-monomerrel, amely egy vagy több hidroxilezett aromás vagy alifás dikarbonsavból vagy dikarbonsav-anhidridből vagy az említett hidroxilezett aromás vagy alifás dikarbonsav diészteréből áll;

– és egy (P) poliol monomer, amely egy vagy több polioltól áll, amely lehet etilén-glikol, propilén-glikol, dietilén-glikol, dipropilén-glikol, glicerin, 1,2,4-bután-triol vagy 1,2,3-bután-triol, olyan mennyiségben, hogy a (P) poliol monomer OH-csoportjai számának aránya / az (A)+(SA)+(HA) dikarbonsav-monomerek COOH-csoportjainak vagy COOH-val ekvivalens csoportjainak a számához 1,05–4 közötti, előnyösen 1,1–3,5 közötti, különösen előnyösen 1,8–3 közötti,

és, hogy az (SA) szulfonált dikarbonsav-monomer egy vagy több szulfonált aromás dikarbonsavból vagy dikarbonsav-anhidridből áll, vagy szulfonált aromás savak vagy anhidridek és szulfonált alifás savak vagy anhidridek vagy ezek diészterei keverékéből, amikor a (P) poliol monomer nem tartalmaz glikoltól eltérő poliolt, vagy amikor a (HA) hidroxilezett dikarbonsav-monomer hiányzik,

és, hogy a szulfonált poliészterek a következő tulajdonságokkal rendelkeznek:

– szám szerinti molekulatömegük <20 000,
– kéntartalmuk 0,5–10 tömeg%, előnyösen 1,2–8 tömeg%,

5 – és hidroxilcsoport-tartalmuk OH ekvivalens/kg polimerben kifejezve >0,2.

A hidroxilcsoport-tartalmat proton NMR-módszerrel határozzuk meg; a mérést dimetil-szulfoxidban végezzük.

A szám szerinti molekulatömeget gélpermeációs kromatográfiás eljárással határozzuk meg 10^{-2} N LiBr-t tartalmazó dimetil-acetamidban 25 °C-on. Az eredményeket polisztirol ekvivalensben fejezzük ki.

Az (A), (SA) vagy (HA) monomer egy móljának definíciójában figyelembe vett elemi egység dikarbonsav esetén a COOH-csoport, anhidrid vagy diészter esetén a COOH-val ekvivalens csoport.

Az (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer előnyösen 50–100 mol%, különösen előnyösen 70–90 mol% tereftálsavból vagy tereftálsav-anhidridből vagy annak valamelyik rövid szénláncú diészteréből (metil, etil, propil, izopropil vagy butil) és 0–50 mol%, különösen előnyösen 10–30 mol% izoftálsavból vagy izoftálsav-anhidridből és/vagy 2,6-naftalin-dikarbonsavból vagy -anhidridből vagy annak valamely rövid szénláncú diészteréből (metil, etil, propil, izopropil vagy butil) áll; a diészterek közül előnyösek a metil-alkohollal alkotott diészterek.

Az (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomerben kis mennyiségben jelen lehetnek az említetteken kívül egyéb aromás dikarbonsavak is, például ortofoftálsav, antacénsavak, 1,8-naftalin-, 1,4-naftalin- vagy bifenil-dikarbonsavak, vagy alifás dikarbonsavak is, például adipinsav, glutársav, borostyánkősav, trimetil-adipinsav, pimelinsav, azelainsav, szerbacinsav, parasav, itakonsav, maleinsav, ez utóbbi savak lehetnek sav, anhidrid vagy rövid szénláncú alkohollal alkotott diészterek (metil, etil, propil, izopropil vagy butil) formájában.

Az (SA) szulfonált dikarbonsav-monomer legalább egy szulfonsavcsoportot tartalmaz, előnyösen alkálifém-szulfonát, különösen előnyösen nátrium-szulfonát formájában, és legalább két savcsoportot vagy ekvivalens savcsoportot (vagyis egy anhidrid- vagy két észtercsoportot), amelyek egy vagy több aromás gyűrűn helyezkednek el, amikor aromás dikarbonsavakról vagy anhidridekről vagy ezek észtereiről van szó, vagy az alifás láncon helyezkednek el, amikor alifás dikarbonsavakról vagy anhidridekről vagy ezek diésztereiről van szó.

Az (SA) szulfonált dikarbonsav-monomerek közül például megemlíthetjük az aromás szulfonált dikarbonsavakat vagy anhidrideket, például a szulfoizoftálsavakat vagy -anhidrideket, szulfo-tereftálsavakat vagy -anhidrideket, szulfo-ortofoftálsavakat vagy -anhidrideket, a 4-szulfo-naftalin-2,7-dikarbonsavakat vagy -anhidrideket, a 4,4'-szulfo-bisz-hidroxikarbonil-difenil-szulfonsavakat vagy -anhidrideket, a szulfo-difenil-dikarbonsavakat vagy -anhidrideket, a szulfo-4,4'-bisz-hidroxikarbonil-difenil-metánsavakat vagy -anhidrideket, a szulfo-5-fenoxi-izoftálsavakat vagy -anhidrideket vagy ezek rövid szénláncú alkoholokkal (metil, etil, propil,

izopropil vagy butil) alkotott diésztereit, a szulfonált alifás dikarbonsavakat vagy anhidrideket, például a szulfo-borostyánkősavakat vagy -anhidrideket, vagy ezek rövid szénláncú alkoholokkal (metil, etil, propil, izopropil vagy butil) alkotott diésztereit. Az (SA) szulfonált dikarbonsav-monomerek közül előnyösek a szulfo-izoftálsavak és -anhidridek, a szulfo-borostyánkősavak és -anhidridek és ezek metil-alkohollal alkotott diésztereit, különösen előnyös a dimetil-5-nátrium-oxi-szulfonil-izoftalát.

A (HA) hidroxilezett dikarbonsav-monomer egy vagy több hidroxilcsoportot tartalmaz, amely egy vagy több aromás gyűrűhöz kapcsolódik, amikor aromás monomerről van szó, vagy amely az alifás lánchoz kapcsolódik, amikor alifás monomerről van szó. A (HA) hidroxilezett dikarbonsav-monomerek közül példaként a következőket említhetjük: 5-hidroxi-izoftálsav és -anhidrid, 4-hidroxi-izoftálsav és -anhidrid, 4-hidroxi-ftálsav és -anhidrid, 2-hidroxi-metil-borostyánkősav és -anhidrid, hidroxi-metil-glutársav és -anhidrid, hidroxi-glutársav és -anhidrid, vagy ezek rövid szénláncú alkoholokkal (metil, etil, propil, izopropil vagy butil) alkotott diésztereit.

A (P) poliol monomerek közül előnyös a monoetilén-glikol és/vagy a glicerín.

A vízben oldható és/vagy vízben diszpergálható szulfonált poliészterek szokásos észterezésési és/vagy átészterezésési és polikondenzációs eljárásokkal állíthatók elő, például úgy, hogy a (P) poliol monomert a különböző dikarbonsav-monomerekkel észterezésési és/vagy átészterezésési reakcióval reagáltatjuk észterező/átészterező katalizátor jelenlétében, ahol az egyes dikarbonsavak lehetnek sav, anhidrid, vagy valamilyen diészter formájában, majd a poliol észtereket csökkentett nyomáson polikondenzációs katalizátor jelenlétében polikondenzációs reakcióba visszük.

Az egyik előnyös előállítási mód esetében úgy járunk el, hogy az említett vízben oldható és/vagy vízben diszpergálható szulfonált poliésztereket úgy állítjuk elő, hogy a következő egymást követő lépéseket végezzük:

- átészterezés (kölcsonös kicserélés) a következő reagensekkel: egyrészt az (SA) szulfonált dikarbonsav-monomer diészter alakban, és az (A) nem szulfonált dikarbonsav monomer összes mennyiségének 50–100 mol%-a, előnyösen 30–90 mol%-a diészter formában, másrészt annyi (P) poliol monomer, amely teljesíti azt a követelményt, hogy a (P) poliol monomer OH-csoportjainak száma és a diészter alakú (A) és (SA) monomerek COOH-csoportjainak ekvivalens száma aránya 1,05 és 4 közötti, előnyösen 1,1 és 3,5 közötti, különösen 1,8 és 3,0 közötti,

- egy esetleges észterezés az (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer esetlegesen megmaradó mennyisége, amely dikarbonsav vagy anhidrid alakú, és annyi (P) poliol monomer között, amelynél a (P) poliol monomer hidroxilcsoportjainak a száma és a dikarbonsav vagy anhidrid alakú (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer COOH-csoportjainak a szám-aránya 1,05 és 4 közötti, előnyösen 1,1 és 3,5 közötti, különösen előnyösen 1,8 és 3,0 közötti,

- egy polikondenzációs lépés.

Az átészterezésési lépésben (kölcsonös csere) alkalmazott (A) nem szulfonált és (SA) szulfonált dikarbonsavak diésztereit előnyösen dimetil-észterek.

Az átészterezésési lépést 130 °C-on vagy ennél magasabb hőmérsékleten, előnyösen 140 és 220 °C közötti hőmérsékleten, különösen előnyösen 180 és 220 °C közötti hőmérsékleten végezzük; ezen a hőmérsékleten a képződött metanolt (amikor előnyösen metil-diésztert alkalmazunk) a reakcióközegeből előnyösen desztillációval távolítjuk el. Ezt az átészterezésési lépést előnyösen fém átészterező katalizátor, például fém-karboxilát, például mangán-acetát vagy cink-acetát, kobalt-acetát vagy kalcium-acetát, vagy szerves vagy szervetlen titanát, például butil-titanát, nitrilo-2,2',2''-trietil-titanát (vagy titán-amino-trietanolát) vagy kalcium-titanát jelenlétében végezzük. A katalizátorok közül előnyösek a szerves titanátok; ezeket legalább 0,01 tömeg% mennyiségben (titánban kifejezve), előnyösen 0,002–0,02 tömeg% (titánban kifejezve) alkalmazzuk a jelen lévő reagensek tömegéhez viszonyítva.

Az átészterezésési művelet időtartama 1–4 óra; általában 2–3 óra.

Amikor a metanol elméleti mennyiségének több, mint 90%-át már ledesztilláltuk, a felesleges poliólt úgy távolítjuk el, hogy a reakcióelegy hőmérsékletét 230 °C-ra emeljük.

Az észterezésési műveletet úgy végezzük, hogy a reakcióelegyhez hozzáadjuk az (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer visszamaradó mennyiségét dikarbonsav alakban, és a (P) poliol monomert, amelyet előzetesen szuszpendáltunk, az adagolást olyan hőmérsékleten végezzük, amely megfelel az átészterezésési művelet végső hőmérsékletének; az adagolás időtartama 1 óra.

Ezt az észterezésési műveletet 230–280 °C-on, előnyösen 250–260 °C-on végezzük, ugyanolyan típusú katalizátor jelenlétében, mint amelyet az átészterezésnél használunk; a katalizátorok közül előnyösek a szerves titanátok; ezeket legalább 0,001 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk titánban kifejezve, előnyösen 0,002–0,02 tömeg% titánt alkalmazunk és észterezésési lépésben adagolt reagensek tömegére vonatkoztatva; a reakciót a víz eltávolításával végezzük, ezt a reaktorból a feleslegben lévő poliollal együtt távolítjuk el.

A polikondenzációs műveletét előnyösen 230–280 °C-on, előnyösen 240–260 °C-on végezzük egy másik reaktorban, amelyet előzetesen erre a hőmérsékletre melegítettünk, és amelyet fokozatosan vákuum alá helyezünk, a nyomást egészen 10 Pa értékig is csökkenthetjük; a 10 mbarra való nyomáscsökkentés 40 percig tart.

A polikondenzációs reakció poliolmolekulák kiválásával megy végbe, ezt a műveletet akkor állítjuk le, amikor a keverőmotor tengelyén a nyomaték-mérő 0,5–5 newtonméterrel ekvivalens értéket jelez, amikor a reakcióelegy hőmérséklete 250 °C, és a keverési sebesség 80 ford/perc, horgony alakú keverőlapát esetén, 7,5 literes reaktorban; az alkalmazott nyomaték-mérő KYOWA típusú, amelynek mérési tartománya 0 és 100 newtonméter közötti.

A vákuumot azután nitrogénnel megszüntetjük és a polimert rúd öntőformákba öntjük; kihülés után a polimert megőröljük.

Az előnyös szulfonált poliésztereket a következő komponensekből állíthatjuk elő:

- (A1) tereftálsavból diészter (előnyösen metil-észter) formában és (A2) izoftálsavból dikarbonsav vagy anhidrid formában, vagy (A1) tereftálsavból, diészter (előnyösen metil-észter) formában, és (HA) hidroxilezett tereftálsavból vagy hidroxilezett izoftálsavból dikarbonsav vagy anhidrid formában, adott esetben (A2) izoftálsavval keverve dikarbonsav vagy anhidrid formában, úgy, hogy az (A1)/(A1)+(A2), (A1)/(A1)+(HA) vagy (A1)/(A1)+(HA)+(A2) molarány 100:100 és 50:100 közötti, előnyösen 90:100 és 70:100 közötti [(A) monomerként vagy (A) és (HA) monomerként],
- szulfoizoftálsavból diészter, előnyösen metil-észter formában,
- monoetilén-glikolból és/vagy glicerinnél [(P) poliol monomerként].

Ezeket a szulfonált poliésztereket a fentebb ismertetett előnyös eljárással állíthatjuk elő úgy, hogy a következő egymást követő lépéseket végezzük el:

- átészterelési (kölsönös kicserélődési) lépés egyrészt az (A1) tereftálsav diészter (előnyösen metil-diészter) és az (SA) szulfo-izoftálsav-diészter (előnyösen metil-diészter), és másrészt a (P) monoetilén-glikol és/vagy glicerinnél között, úgy, hogy a (P) OH-csoportjainak száma / az (A1)+(SA) COOH ekvivalens csoportok száma aránya 1,05 és 4 közötti, előnyösen 1,1 és 3,5 közötti, különösen előnyösen 1,8 és 3 közötti,
- észterelési lépés (A2) izoftálsav és/vagy a (HA) hidroxizoo- vagy -tereftálsav és másrészt a (P) monoetilén-glikol és/vagy glicerinnél között úgy, hogy a (P) OH-csoportjainak száma/az (A2) és/vagy (HA) COOH-csoportjainak számaránya 1,05 és 4 közötti, előnyösen 1,1 és 3,5 közötti, különösen előnyösen 1,8 és 3 közötti,
- egy polikondenzációs lépés.

A fenti szulfonált poliésztereket különösen jól használhatjuk szennyezésgátló szerként és/vagy újralakódásgátló szerként és adott esetben detergensként mosószer készítményekben, öblítő készítményekben, lágyító készítményekben vagy szennyezésgátló kezelésre („finishing”) alkalmas készítményekben, különféle textiliák, elsősorban poliészter alapú textiliák előkezeléssel vagy anélkül történő mosására, öblítésére, lágyítására vagy szennyezésgátló kezelésére.

A találmány tárgya továbbá olyan detergens készítmények, amelyek 0,01–10 tömeg%, előnyösen 0,1–5 tömeg%, különösen előnyösen 0,2–3 tömeg% fenti szulfonált poliésztert tartalmaznak a készítmény összes tömegére vonatkoztatva.

A találmány tárgya továbbá vízben diszpergálható vagy vízben oldható szulfonált poliészterek, amelyeket egy dikarbonsav-monomerekből és poliol monomerekből álló monomer készítmény észterezésével és/vagy átészterezésével és polikondenzációjával lehet előállítani, ahol a monomer készítmény a következőket tartalmazza:

- egy (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer, amely egy vagy több dikarbonsavból vagy dikarbonsav-

anhidridből áll, amely lehet tereftálsav vagy tereftálsav-anhidrid, izoftálsav vagy izoftálsav-anhidrid, vagy 2,6-naftalin-dikarbonsav vagy -anhidrid, vagy ezek észterei, olyan mennyiségben, hogy az (A)/(A)+(SA) molarány 95:100 és 60:100 közötti, előnyösen 93:100 és 65:100 közötti;

- egy (SA) szulfonált dikarbonsav-monomer, amely egy vagy több szulfonált aromás vagy szulfonált alifás dikarbonsavból vagy dikarbonsav-anhidridből vagy ezek észtereiből áll, olyan mennyiségben, hogy az (SA)/(A)+(SA) molarány 5:100 és 40:100 közötti, előnyösen 7:100 és 35:100 közötti;

ahol az (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer és/vagy az (SA) szulfonált dikarbonsav-monomer legfeljebb 50 mol%-a, előnyösen legfeljebb 30 mol%-a helyettesítve lehet egy (HA) hidroxilezett monomer dikarbonsavval, amely egy vagy több hidroxilezett aromás vagy alifás dikarbonsavból vagy dikarbonsav-anhidridből vagy az említett hidroxilezett aromás vagy alifás dikarbonsav diészteréből áll;

- és egy (P) poliol monomer, amely egy vagy több poliolból áll, amely lehet etilén-glikol, propilén-glikol, dietilén-glikol, dipropilén-glikol, glicerinnél, 1,2,4-butántriol vagy 1,2,3-butántriol, olyan mennyiségben, hogy a (P) poliol monomer OH-csoportjai számának aránya / az (A)+(SA)+(HA) dikarbonsav-monomerek COOH-csoportjainak vagy COOH-val ekvivalens csoportjainak a számához 1,05–4 közötti, előnyösen 1,1–3,5 közötti, különösen előnyösen 1,8–3 közötti;

és, hogy a szulfonált poliészterek a következő tulajdonságokkal rendelkeznek:

- szám szerinti molekulatömegük <20 000,
- kéntartalmuk 0,5–10 tömeg%, előnyösen 1,2–8 tömeg%,
- és hidroxilcsoport-tartalmuk OH ekvivalens/kg polimerben kifejezve >0,2;

alkalmazása szennyezésgátló szerként textiltermékek, elsősorban poliészterszál alapú textiltermékek mosására szolgáló detergens készítményekben.

- Az (A), (SA), (HA) és (P) monomerekre példákat már korábban említettünk; az említett szulfonált poliészterek előállításához a műveleti körülmények szintén azonosak vagy ekvivalensek a már említettekkel.

A textiltermékek, elsősorban poliészterszál alapú textiltermékek mosására szolgáló detergens készítmények közül különösen előnyösek környezetkárosítás szempontjából (ökotoxikológiai tulajdonságok) azok, amelyek összetétele a következő:

- 0,01–10 tömeg%, előnyösen 0,1–5 tömeg%, különösen előnyösen 0,2–3 tömeg% fentiekben ismertetett vízben diszpergálható vagy vízben oldható szulfonált poliészter szennyezésgátló szer.

Ezek tartalmazhatnak 3–40 tömeg%, előnyösen 5–35 tömeg% egy vagy több anionos felületaktív anyagot is, amely lehet telített 5–24 szénatomos alifás alkohol-szulfát, amely adott esetben 0,5–30 mol etilén-oxiddal kondenzálva van, és

- a fenti detergens készítmény legfeljebb 5 tömeg%-ban tartalmazhat egy környezetkárosító hatás szempontjából kevésbé értékes egyéb anionos felületaktív

anyagot, például 1–18 szénatomos alkil-benzol-szulfonátot is.

Az alkalmazható, adott esetben etoxilált alkohol-szulfátok közül példaként megemlíthetjük a 8–18 szénatomos (előnyösen 10–15 szénatomos) nem etoxilált alkohol-szulfátokat, az 5–13 szénatomos, előnyösen 10–13 szénatomos zsíralkohol-szulfátokat, amelyek 1–30, előnyösen 1–10 mol etilén-oxiddal kondenzálva vannak, a 14–20 szénatomos, előnyösen 14–18 szénatomos zsíralkohol-szulfátokat, amelyek 4–30 mol, előnyösen 4–10 mol etilén-oxiddal kondenzálva vannak.

A detergens készítményekben a találmány szerinti szulfonált poliésztereken kívül lehetnek még egyéb adalékok is, ezeket az alábbiakban ismertetjük.

Felületaktív anyagok, a detergens készítmény tömegére vonatkoztatva 3–40 tömeg%-ban. Ilyen felületaktív anyagok lehetnek például:

anionos felületaktív anyagok:

– $R-CH(CO_2M)-COOR'$ általános képletű alkil-észter-szulfonátok, ahol R jelentése 8–20 szénatomos, előnyösen 10–16 szénatomos alkilcsoport, R' jelentése 1–6 szénatomos, előnyösen 1–3 szénatomos alkilcsoport, és M jelentése alkálifém kation, például nátrium, kálium, lítium, vagy adott esetben szubsztituált ammóniumcsoport (metil-, dimetil-, trimetil-, tetrametil-ammónium vagy dimetil-piperidinium-csoport), vagy alkanol-amin-származék, például monoetanol-amin, dietanol-amin, trietanol-amin. Külön megemlíthetjük az olyan metil-észter-szulfonátokat, amelyeknél a fenti általános képletben R 14–16 szénatomos;

– $ROSO_3M$ általános képletű alkil-szulfátok, ahol R jelentése 5–24 szénatomos, előnyösen 10–18 szénatomos alkil- vagy hidroxil-alkil-csoport, M jelentése hidrogénatom vagy egy ugyanolyan kation, mint az előzőekben, továbbá ezek etoxilezett (OE) és/vagy propoxilezett (OP) származékai, amelyekben átlagosan 0,5–30, előnyösen 0,5–10 OE és/vagy OP egység található;

– $RCONHR'OSO_3M$ általános képletű alkil-amid-szulfátok, ahol R jelentése 2–22, előnyösen 6–20 szénatomos alkilcsoport, R' jelentése 2–3 szénatomos alkilcsoport, M jelentése hidrogénatom vagy egy fentiekben definiált kation, továbbá ezek etoxilezett (OE) és/vagy propoxilezett (OP) származékai, amelyekben átlagosan 0,5–60 OE és/vagy OP egység található;

– 8–24 szénatomos, előnyösen 14–20 szénatomos telített vagy telítetlen zsírsavak, 9–20 szénatomos alkil-benzol-szulfonátok, 8–22 szénatomos primer vagy szekunder alkil-szulfonátok, alkil-gliceril-szulfonátok, szulfonált polikarboxilsavak (lásd GB A1 082 179. számú dokumentum), paraffin-szulfonátok, N-acil-N-alkil-aurátok, alkil-foszfátok, izetionátok, alkil-szukcinátok, alkil-szulfo-szukcinátok, szulfo-szukcinát mono- vagy diészterek, N-acil-szarkozinátok, alkil-glikozid-szulfátok és polietoxi-karboxilátok,

ahol a kation valamely alkálifém (nátrium, kálium, lítium), adott esetben szubsztituált ammóniumcsoport (metil-, dimetil-, trimetil-, tetrametil-ammónium vagy dimetil-piperidinium-csoport, vagy egy alkanol-amin-származék (monoetanol-amin, dietanol-amin, trietanol-amin és hasonlók);

nemionos felületaktív anyagok

– polialkilén-oxi-alkil-fenolok (polietilén-oxi-, polipropilén-oxi-, polibutilén-oxi-származékok), ahol az alkil szubsztituens 6–12 szénatomos, és amelyek 5–25 alkilén-oxi-egységet tartalmaznak; például megemlíthetjük a Rohm and Haas cég által forgalmazott következő termékeket: TRITON X-45, X-114, X-100 és X-102;

– glükóz-amid, glükamid, gliceril-amid;

10 – 8–22 szénatomos polialkilén-oxi alifás alkoholok, amelyek 1–25 alkilén-oxi (etilén-oxi-propilén-oxi) egységet tartalmaznak; példaként megemlíthetjük a Union Carbide cég által forgalmazott TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW nevű termékeket, vagy a Shell Chemical CY által forgalmazott NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 nevű termékeket, vagy a Procter & Gamble cég által forgalmazott KYRO EOB nevű terméket;

20 – propilén-glikol és propilén-oxid kondenzációs termékének etilén-oxiddal való kondenzációs terméke, például a BASF által forgalmazott PLURONIC nevű termékek;

25 – etilén-diamin és propilén-oxid kondenzációs termékének etilén-oxiddal való kondenzáltatása után kapott termékek, például a BASF által forgalmazott TETRONIC nevű termékek;

– amin-oxidok, például a 10–18 szénatomos alkil-dimetil-amin-oxidok, vagy a 8–22 szénatomos alkoxi-etil-dihidroxil-etil-amin-oxidok;

30 – az USA-A-4565647. számú szabadalmi leírásban ismertetett alkil-poliglikozidok;

– a 8–20 szénatomos zsírsav-amidok;

– etoxilezett zsírsavak;

35 – etoxilezett zsírsav-amidok;

– etoxilezett aminok;

kationos felületaktív anyagok

– alkil-dimetil-ammónium-halogenidek;

amfoter és ikerionos felületaktív anyagok

40 – alkil-dimetil-betainok, alkil-amido-propil-dimetil-betainok, alkil-trimetil-szulfobetainok, zsírsavak és fehérje-hidrolizátumok kondenzációs termékei;

– alkil-amfoacetátok vagy alkil-amfo-diacetátok, amelyekben az alkilcsoport 6–20 szénatomos;

45 *A felületaktív anyagok tulajdonságait javító adjuvánsok*

(„builderek”), amelyek mennyisége folyékony detergens készítmények esetén 5–50 tömeg%, előnyösen 5–30 tömeg%, vagy por alakú detergens készítmények esetén 10–80 tömeg%, előnyösen 15–50 tömeg%, ilyen builderek például a következők:

szervetlen adjuvánsok („builderek”)

50 – alkálifém-, ammónium- vagy alkanol-amin-poli-foszfátok (tripoli-foszfátok, pirofoszfátok, ortofoszfátok, hexametafoszfátok);

– tetraborátok vagy borát prekursorok;

60 – szilikátok, elsősorban olyanok, amelyeknél az SiO_2/NO_2O arány 1,6:1 és 3,2:1 közötti, valamint az US-A 4,664,839. számú szabadalmi leírásban ismertetett lemezes szilikátok;

– alkálifém- vagy alkáliföldfém-karbonátok (-bikarbonátok, -szeszkvikarbonátok),

– hidratált alkálifém-szilikátok és alkálifém- (nátrium- vagy kálium)-karbonátok kogrulátumai, amelyek szilíciumatom-tartalma nagy, Q2 vagy Q3 formában (lásd EP–A 488868. számú dokumentum);

– alkálifém (nátrium, kálium) vagy ammónium kristályos vagy amorf aminoszilikátjai, például A, P, X, stb. zeolitok; előnyös az A zeolit, amelynek részecske-mérete 0,1 és 10 µm közötti;

szerves adjuvánsok („builderek”):

– vízdíszítő polifoszfonátok (1-hidroxi-etán-1,1-difoszfonátok, metilén-difoszfonátsók és hasonló);

– polimerek vízdíszítő sói vagy karboxil-tartalmú kopolimerek, vagy vízdíszítő sóik, például

• polikarboxilát-éterek (oxi-diborostyánkősav és sói, monoborostyánkősav-tartarát és sói, diborostyánkősav-tartarát és sói),

• hidroxi-polikarboxilát-éterek,

• citromsav és sói, mellitsav, borostyánkősav és sói,

• poliecetsavak (etilén-diamin-tetraacetátok, nitrilo-triacetátok, N-(2-hidroxi-etil)-nitrilo-diacetátok),

• 5–20 szénatomos alkil-borostyánkősavak és sóik (2-dodecil-szukcinátok, lauril-szukcinátok),

• poliacetál-karbonsav-észterek,

• poliaszparaginsav, poliglutaminsav és sóik,

– aszparaginsav és/vagy glutaminsav polikondenzációjából származó poliimidek,

– glutaminsav vagy más aminosavak polikarboximetil-származékai;

Fehértőszerek, amelyek 0,1–20, előnyösen 1–10 tömeg%-ban vannak jelen, és adott esetben fehértőszerek-aktivátorokkal együtt alkalmazzák ezeket, amelyek 0,1–60, előnyösen 0,5–40 tömeg%-ban vannak jelen, ilyen fehértő- és aktiválószerek a következők:

fehértőszerek:

– perborátok, például nátrium-perborát-monohidrát vagy -tetrahidrát,

– peroxi-vegyületek, például nátrium-karbonát-peroxid-hidrát, pirofoszfát-peroxid-hidrát, karbamid-peroxid-hidrát, nátrium-peroxid, nátrium-perszulfát, amelyek előnyösen fehértőszerek-aktivátorral együtt vannak jelen, ez utóbbiak a mosóközegben in situ generálnak peroxi-karbonsavakat; az ilyen aktivátorok közül például a következőket említhetjük: tetraacetil-etilén-diamin, tetraacetil-metilén-diamin, tetraacetil-glikoluril, nátrium-p-acetoxi-benzol-szulfonát, pentaacetil-glükóz, oktaacetil-laktóz és hasonló;

– perkarbonsavak és sóik (amelyeket perkarbonátoknak nevezünk), például magnézium-monoperoxi-ftalát-hexahidrát, magnézium-metaklór-perbenzoát, 4-nonil-amino-4-oxo-peroxi-vajsav, 6-nonil-amino-6-oxo-peroxi-vajsav, di-peroxi-dodekán-dikarbonsav, peroxi-borostyánkősav-nonil-amid, decil-diperoxi-borostyánkősav.

Ezek mellé a szerek mellé használhatunk egy vagy több későbbiekben felsorolt szennyezőgátló vagy redepozíció-gátló szert.

Említhetjük még a nem oxigéntartalmú fehértőszereket, amelyek oxigén jelenlétében fotoaktiváció révén

hatnak, ilyenek például a szulfonált alumínium- és/vagy cink-ftálo-cianinok.

Az egyéb szennyezőgátló szereket 0,01–10, előnyösen 0,1–5, különösen előnyösen 0,2–3 tömeg% mennyiségben használjuk, ilyenek például a következők:

– a cellulózszármazékok, például a cellulóz-hidroxieterek, a metil-cellulóz, etil-cellulóz, hidroxipropil-metil-cellulóz, hidroxibutil-metil-cellulóz,

10 – polialkilén törzshöz ojtott polivinil-észterek, például polietilén-oxi törzshöz ojtott polivinil-acetátok (lásd az EP–A–219,048. számú dokumentumot);

– polivinil-alkoholok;

15 – poliészter kopolimerek, amelyek etilén-tereftalát és/vagy propilén-tereftalát és polietilén-oxi-tereftalát motívumokból állnak úgy, hogy az etilén-tereftalát és/vagy propilén-tereftalát (motívumszám) / polietilén-oxi-tereftalát (motívumszám) molarány 1:10 és 10:1 közötti,

előnyösen 1:1 és 9:1 közötti, és a polietilén-oxi-tereftalát olyan polietilén-oxi-egységekből áll, amelyek molekula-

20 tömege 300 és 5000 közötti, előnyösen 600 és 5000 közötti (lásd US–A–3,959,230, US–A–3,893,929, US–A–4,116,896, US–A–4,702,857, US–A–4,770,666 számú dokumentumokat);

25 – szulfonált poliészter oligomerek, amelyeket úgy állítanak elő, hogy egy etoxilezett allil-alkoholból, dime-til-tereftalátból és 1,2-propilén-diolból származó oligomert szulfonálnak, és amelyek 1–4 szulfoncsoportot tartalmaznak (lásd az US–A–4,968,451. számú szabadalmi leírást);

30 – poliészter kopolimerek, amelyek propilén-tereftalát és polietilén-oxi-tereftalát motívumokból állnak, és etil- vagy metilcsoportokban végződnek (lásd az US–A–4,711,730. számú szabadalmi leírást), vagy poliészter oligomerekből állnak, amelyek alkil-poli-etoxi-cso-

35 portokban végződnek (lásd az US–A–4,702,857. számú szabadalmi leírást), vagy szulfopoli-etoxi-anionos csoportokban végződnek (lásd az US–A–4,721,580. számú szabadalmi leírást), vagy szulfo-aroil-csoportokban végződnek (lásd az US–A–4,877,896. számú szabadalmi leírást).

40 – *Egyéb redepozíció (a szennyezés ismételt lerakódását gátló) gátló szerek*, amelyeket 0,01–10 tömeg% mennyiségben használunk por alakú detergens készítmény esetén, és körülbelül 0,01–5 tömeg% mennyiségben folyékony detergens készítmény esetén, ilyenek például

45 – az etoxilezett monoaminok vagy poliaminok, és az etoxilezett amin-polimerek (lásd az US–A–4,597,898. és az EP–A–11984. számú dokumentumokat);

– a karboxi-metil-cellulóz,

50 – a szulfonált poliészter-oligomerek, amelyeket izof-tálsav, dimetil-szulfoszukcinát és dietilén-glikol kondenzálásával állítanak elő (lásd az FR–A–2,236,926. számú szabadalmi leírást),

– a polivinil-pirrolidonok;

55 – *Kelátképző szerek*, amelyek vas és magnézium-kelátokat képeznek, ezeket 0,1–10, előnyösen 0,1–3 tömeg%-ban alkalmazzuk, ilyenek például a következők:

60 – az amino-karboxilátok, például az etilén-diamin-tetraacetátok, a hidroxi-etil-etilén-diamin-triacetátok, a nitro-triacetátok,

– az amino-foszfónátok (például a nitrilo-trimetilén-foszfónátok),

– a többfunkciós aromás vegyületek, például a dihidroxi-diszulfó-benzol-származékok;

– *Polimer diszpergálószer*ek, amelyeket 0,1–7 tömeg% mennyiségben alkalmazunk a kalcium- és magnéziumkeménység szabályozására, ilyenek például a következők:

– polikarbonsavak vízzoldható sói, amelyek molekulatömege 2000 és 100 000 közötti, és amelyeket ket-tős kötést tartalmazó karbonsavak, például akrilsav, maleinsav vagy maleinsav-anhidrid, fumársav, itakonsav, akonitsav, mezakonsav, citrakonsav- metilén-malonsav polimerizálásával vagy kopolimerizálásával állítunk elő, ilyenek például a 2000 és 10 000 közötti molekulatömegű poliakrilátok (lásd US-A-3,308,067. számú dokumentum), vagy az 5000–75 000 közötti molekulatömegű akrilsav- és maleinsav-anhidrid kopolimerek (lásd EP-A-66915. számú dokumentum);

– a polietilén-glikolok, amelyek molekulatömege 1000 és 50 000 közötti;

– *Fluoreszcens szerek* („brighteners”), amelyeket 0,05–1,2 tömeg%-ban alkalmazunk, ilyen szerek például a következők:

– stilbén-származékok, pirazolin, kumarin, fumársav, cinnaminsav, azolok, metin-cianinok, tiofén-származékok (lásd „The production and application of fluorescent brightening agents” – M. Zahradnik, John Wiley and Sons, New York, 1982 irodalmi helyen);

– *Habzágatók*, amelyeket legfeljebb 5 tömeg% mennyiségben alkalmazunk, ilyenek például a következők:

– 10–24 szénatomos egyértékű zsírsavak és alkálifém-ammónium- vagy alkanol-amin-sóik, vagy a zsírsav-trigliceridek,

– alifás, aliciklusos, aromás vagy heterociklusos telített vagy telítetlen szénhidrogének, például a paraffinok, viaszok,

– az N-alkil-amino-triazinok,

– a monosztearil-foszfátok, monosztearil-alkohol-foszfátok,

– a poliorgano-sziloxán olajok vagy gyanták, adott esetben szilícium-dioxid részecskékkel kombinálva;

– *Lágyítószer*ek, amelyeket 0,5–10 tömeg% mennyiségben alkalmazunk, ilyenek például az agyagok;

– *Enzime*k, amelyekből 1 gramm detergenskompozícióhoz legfeljebb 5 mg, előnyösen 0,05–3 mg aktív enzimet alkalmazunk, ilyen enzimek például

– a proteázok, amilázok, lipázok, cellulázok, peroxidázok (lásd az US-A-3,553,139, az US-A-4,101,457, US-A-4,507,219, és az US-A-4,261,868. számú szabadalmi leírásokat);

– *Egyéb adalékok*, például

– alkoholok (metanol, etanol, propanol, izopropanol, propándiol, etilén-glikol, glicerin),

– pufferek,

– illatok,

– pigmentek.

Találmányunkat a továbbiakban példákkal illusztráljuk.

1. példa

Szulfonált poliészter előállítása

7,5 literes horgony alakú, 80 ford/perc sebességgel forgó, KYOWA nyomaték-mérőhöz kapcsolt keverővel és a fűtőfolyadék cirkulálásához fűtőköpennyel, valamint elektroszeleppel szabályozott desztillációs kolonnával ellátott rozsdamentes acélreaktorba a következő anyagokat helyezük:

– 12,17 mol dimetil-tereftalát (2363 g)

10 – 1,99 mol dimetil-izoftalát-5-nátrium-szulfonát (590 g)

– 40,16 mol etilén-glikol (2493 g)

– 54 ppm (tömeg) titán butil-ortotitanát formában.

15 Az elegyet 130 °C-ra előmelegítjük, majd körülbelül 130 perc alatt 220 °C hőmérsékletre melegítjük, és ezen a hőmérsékleten a metanol elméleti mennyiségének több, mint 90%-át ledesztilláljuk.

20 A reakcióelegyet azután 30 perc alatt 230 °C-ra melegítjük. Amikor a reakcióelegy eléri a 230 °C-ot, megkezdjük a következő összetételű szuszpenzió adagolását:

– 2,99 mol izoftálsav (497 g)

– 8,00 mol etilén-glikol (497 g)

25 Ezt az adagolást 60 perc alatt fejezzük be, miközben a reakcióelegy hőmérsékletét 230 °C-on tartjuk.

A fűtést ezután folytatjuk és a reakcióelegyet 60 perc alatt 250 °C-ra melegítjük.

30 Az izoftálsav és az etilén-glikol adagolása alatt és a 250 °C-ra történő melegítés időtartama alatt az elegyből víz és etilén-glikol keveréket desztillálunk le úgy, hogy az elegy hőmérséklete ne csökkenjen. A reakcióelegyet azután 250 °C-ra előmelegített autoklávba visszük át, majd a nyomást csökkentjük úgy, hogy 38 perc alatt a nyomás eléri a 10 mbart. Ez 3 newton-

35 méter motornyomatéknak felel meg. A reakcióelegyet ekkor formákba öntjük, lehűlés után vízben diszpergálható poliésztert kapunk, amelynek tulajdonságai a következők:

• szám szerinti molekulatömeg: 10480,

40 • szulfonátcsoport-tartalom: 11,6 mol%,

• OH-csoport tartalom: 0,48 ekvivalens/kg.

2. példa

Szulfonált poliészter előállítása

45 Az 1. példában leírt műveleteket végezzük az ott leírt körülmények között a következő anyagokkal:

– 7,99 mol dimetil-tereftalát (1551 g)

– 5,38 mol dimetil-izoftalát-5-nátrium-szulfonát (1594 g)

50 – 37,5 mol etilén-glikol (2325 g)

– 54 ppm (tömeg) titán butil-ortotitanát formájában (1,34 g), majd 230 °C-on a következő szuszpenziót adagoljuk:

– 2,00 mol izoftálsav (332,6 g)

55 – 5,36 mol etilén-glikol (332,8 g)

A reakcióelegyet akkor öntjük, amikor a motornyomaték 3 Nm, ami ebben az esetben 100 mbar csökkentett nyomásnak felel meg.

60 A következő tulajdonságokkal rendelkező vízben diszpergálható poliésztert állítjuk így elő:

- szám szerinti molekulatömeg: 9100
- szulfonátcsoportok aránya: 35 mol%
- OH-csoportok aránya: 0,39 ekvivalens/kg.

3. példa

Szulfonált poliészter előállítása

Az 1. példában ismertetett lépéseket végezzük az ott leírt műveleti körülmények között, a következő anyagokat használjuk fel:

- 9,04 mol dimetil-tereftalát (1736 g)
- 1,46 mol dimetil-izoftalát-5-nátrium-szulfonát (433 g)
- 29,4 mol etilén-glikol (1825 g)
- 54 ppm (tömeg) titán titán-amino-trietanolát formájában (1,34 g).

Ezután 230 °C-on a következő összetételű szuszpenziót adagoljuk:

- 2,40 mol hidroxiziszoftálsav (400 g)
- 19,33 mol etilén-glikol (1200 g).

A reakciómasszát akkor öntjük, amikor a motornymaték 3 Nm, ami ebben az esetben 13 mbar csökkentett nyomásnak felel meg.

A következő tulajdonságokkal rendelkező vízben diszpergálható poliésztert állítjuk így elő:

- átlagos szám szerinti molekulatömeg: 13310
- szulfonátcsoport-tartalom: 11,3 mol%
- OH-csoport tartalom: 0,54 ekvivalens/kg.

4. példa

Szulfonált poliészter előállítása

Az 1. példában ismertetett lépéseket végezzük az ott leírt műveleti körülmények között, a következő anyagokat használjuk fel:

- 12,17 mol dimetil-tereftalát (2363 g)
- 1,99 mol dimetil-izoftalát-5-nátrium-szulfonát (590 g)
- 40,16 mol etilén-glikol (2493 g)
- 54 ppm (tömeg) titán butil-ortotitanát formájában, majd,

230 °C-on a következő összetételű szuszpenziót adagoljuk:

- 2,99 mol izoftálsav (497 g)
- 2,99 mol glicerín (275 g)
- 5,01 mol etilén-glikol (261 g).

A reakciómasszát akkor öntjük, amikor a motornymaték 3 Nm, ami ebben az esetben 13 mbar csökkentett nyomásnak felel meg.

A következő tulajdonságokkal rendelkező vízben diszpergálható poliésztert állítjuk így elő:

- átlagos szám szerinti molekulatömeg: 12130
- szulfonátcsoport-tartalom: 11,6 mol%
- OH-csoport tartalom: 0,41 ekvivalens/kg.

5. példa

Mosószerkészítmény előállítása

A mosószer összetétele:	tömegrész
– zeolit 4A	25
– könnyű karbonát	15
– R2A diszilikát	5
– SOKALAN CP5 akrilsav/maleinsav kopolimer (BASF)	5

- nátrium-szulfát 10,7
- karboxi-metil-cellulóz 1
- perborát-monohidrát 15
- tetraacetil-etilén-diamin 5
- 5 – lineáris dodecil-benzol-szulfonát 6
- SYNPERONIC A3 (12–15 szénatomos zsíralkohol, amely 3 mol etilén-oxiddal van etoxilezve) 3
- SYNPERONIC A9 (12–15 szénatomos zsíralkohol, amely 9 mol etilén-oxiddal van etoxilezve) 9
- Esperase 4,0 T enzim 0,3
- szennyezésgátló szer

6. példa

Szennyezésgátló tulajdonságok vizsgálata

A vizsgált szennyezésgátló polimereket az 5. példa szerinti detergens készítménybe adagoljuk úgy, hogy 1 tömeg% polimer hatóanyagot alkalmazunk. A vizsgálatot a következőképpen végezzük:

Előmosás:

10 × 10 cm méretű poliészter/pamut (65/35) poliészter négyzeteket tergotométerben előmosunk 20 percig 40 °C-on, az említett mosószerezellel, amely 1 tömeg% vizsgált polimer hatóanyagot tartalmaz; az alkalmazott víz keménysége 30°HT; a mosószerből 1 l vízhez 5 g-ot használunk.

A szövethégyzeteket azután háromszor 5 percig öblítjük hideg (14 °C-os) vízben, majd megszáritjuk kétszer.

Foltosítás:

Hat előmosott textilnégyzetre négy csepp ürített motorolajat helyezünk és a folt jó rögzítése érdekében a szövetet egy órán keresztül 60 °C-os szárítószekrénybe helyezzük. Az eredmény jó reprodukálhatósága érdekében az anyagot 24 órán belül kimossuk.

Mosás:

A mosást ugyanolyan körülmények között végezzük, mint az előmosást (40 °C-on 20 percig 5 g mosószerezellel, amely 1 tömeg% szennyezésgátló polimer hatóanyagot tartalmaz 1 l vízben, amely 30°HT keménységű, majd három ötperces öblítést végzünk hideg vízzel, és kétszer szárítjuk fényezőgéppel.

Értékelés:

A szövetek fényvisszaverését mosás előtt és után DR. LANGE/LUCI 100 típusú koloriméterrel mérjük.

A vizsgált polimer szennyezésgátló szerként tapasztalható hatékonyságát a foltok százalékos eltávolításával fejezzük ki, amelyet a következő képlettel számítunk:

$$E \% - \text{ban} = 100 \times (R_3 - R_2) / (R_1 - R_2)$$

R1 jelentése a nem szennyezett szövet mosás előtti fényvisszaverése,

R2 jelentése a szennyezett szövet mosás előtti fényvisszaverése,

R3 jelentése a szennyezett szövet mosás utáni fényvisszaverése.

Minden vizsgált termékre kiszámítjuk az átlagos folteltávolítási százalékot. A kapott eredményeket az 1. táblázatban adjuk meg.

1. táblázat

Polimer	E %-ban
–	10
1. példa szerinti	63
2. példa szerinti	80
3. példa szerinti	50
GEROL PS 32*	13

*vízben diszpergálható szulfonát poliészter, amely 11,62 mol% szulfonátcsoportot tartalmaz, és szám szerinti átlagos molekulatömege 25000, a Rhone-Poulenc kereskedelmi forgalomban kapható terméke.

7. példa

Primer detergens tulajdonságok

A CFT (Center for test materials) által gyártott standard szövetmintákat vizsgálunk. Ezek a következők:

- 10 D sébum pamut
- 20 D sébum poliészter/pamut (65/35)
- 30 D sébum poliészter

Ezek a szövetminták 10×10 cm méretűek, ezeket tergotométerben mossuk 40 °C-on 20 percig, a fenti mosószerkészítménnyel, amelyhez 1 tömeg% polimer hatóanyagot adagolunk; a felhasznált víz keménysége 30°HT. A szövetmintákat azután háromszor 5 percig öblítjük és fényesítőgéppel szárítjuk.

A minták fényvisszaverését Xenocolor (DR Lange) típusú reflektométerrel mérjük mosás előtt, valamint mosás és szárítás után az „L”, „a” és „b” rendszer szerint (a feketétől a fehérig, a zöldtől a vörösig és a kéktől a sárgáig tartó skála).

A ΔE értéket minden szövettípusra kiszámítjuk úgy, hogy ΔL , Δa és Δb színeltérés mértani átlagát képezzük a szennyezett szöveteken mosás előtt és után, vagyis

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

Az eredményeket a 2. táblázatban tüntetjük fel.

2. táblázat

Polimerek	ΔE
–	40
1. példa szerinti	42
2. példa szerinti	51,3
3. példa szerinti	43,6
GEROL PS 32	46,2

8. példa

Mosószerkészítményt állítunk elő a következő összetétellel:

A mosószer összetétele:	tömegrész
– zeolit 4A	25
– könnyű karbonát	15
– R2A diszilikát	5
– SOKALAN CP5 akrilsav/maleinsav	
kopolimer (BASF)	5
– nátrium-szulfát	5,7
– karboxi-metil-cellulóz	1
– perborát-monohidrát	15
– tetraacetil-etilén-diamin	5

- etoxilezett lauril-éter-szulfát (1 etoxicsoporttal) 10
- SYNPERONIC A3 (12–15 szénatomos zsíralkohol 3 etoxicsoporttal etoxilezve) 3
- 5 – SYNPERONIC A9 (12–15 szénatomos zsíralkohol 9 etoxicsoporttal etoxilezve) 9
- Esperase 4,0 T enzim 0,3
- 2. példa szerinti szennyeződésgátló polimer 1
- 10 Megismételjük a 6. példában ismertetett vizsgálatot, az E feltöltévolítás százalékos átlaga 75%.

9. példa

Mosószerkészítményt állítunk elő a következő összetétellel:

A mosószer összetétele:	tömegrész
– zeolit 4A	25
– könnyű karbonát	15
– R2A diszilikát	5
– SOKALAN CP5 akrilsav/maleinsav	
20 kopolimer (BASF)	5
– nátrium-szulfát	5,7
– karboxi-metil-cellulóz	1
– perborát-monohidrát	15
– tetraacetil-etilén-diamin	5
25 – etoxilezett lauril-éter-szulfát (2 etoxicsoporttal)	10
– SYNPERONIC A3 (12–15 szénatomos zsíralkohol 3 etoxicsoporttal etoxilezve)	3
– SYNPERONIC A9 (12–15 szénatomos zsíralkohol 9 etoxicsoporttal etoxilezve)	9
30 – Esperase 4,0 T enzim	0,3
– 2. példa szerinti szennyeződésgátló polimer	1
35 Megismételjük a 6. példában ismertetett vizsgálatot, az E feltöltévolítás százalékos átlaga 71%.	

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Vízben diszpergálható vagy vízben oldható szulfonált poliészterek alkalmazása szennyeződésgátló szerként detergens készítményekben, ahol a poliésztereket egy dikarbonsav-monomerekből és poliol monomerekből álló monomer készítmény észterezésével és/vagy átészterezésével és polikondenzációjával lehet előállítani, ahol a monomer készítmény a következőket tartalmazza:

- egy (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer, amely egy vagy több dikarbonsavból vagy dikarbonsav-anhidridből áll, amely lehet tereftálsav vagy tereftálsav-anhidrid, izoftálsav vagy izoftálsav-anhidrid, vagy 2,6-naftalin-dikarbonsav vagy -anhidrid, vagy ezek észterei, olyan mennyiségben, hogy az (A)/(A)+(SA) mólarány 95:100 és 60:100 közötti, előnyösen 93:100 és 65:100 közötti;
- 50 – egy (SA) szulfonált dikarbonsav-monomer, amely egy vagy több szulfonált aromás vagy szulfonált alifás dikarbonsavból vagy dikarbonsav-anhidridből vagy ezek észteriből áll, olyan mennyiségben, hogy az (SA)/(A)+(SA) mólarány 5:100 és 40:100 közötti, előnyösen 7:100 és 35:100 közötti,
- 60

ahol az (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer és/vagy az (SA) szulfonált dikarbonsav-monomer legfeljebb 50 mol%-a, előnyösen legfeljebb 30 mol%-a helyettesítve lehet egy (HA) hidroxilezett monomer dikarbonsavval, amely egy vagy több hidroxilezett aromás vagy alifás dikarbonsavból vagy dikarbonsav-anhidridből vagy az említett hidroxilezett aromás vagy alifás dikarbonsav diészteréből áll;

– és egy (P) poliol monomer, amely egy vagy több poliolból áll, amely lehet etilén-glikol, propilén-glikol, dietilén-glikol, dipropilén-glikol, glicerín, 1,2,4-bután-triol vagy 1,2,3-bután-triol, olyan mennyiségben, hogy a (P) poliol monomer OH-csoportjai számának aránya / az (A)+(SA)+(HA) dikarbonsav-monomerek COOH-csoportjainak vagy COOH-val ekvivalens csoportjainak a számához 1,05–4 közötti, előnyösen 1,1–3,5 közötti, különösen előnyösen 1,8–3 közötti,

és, hogy a szulfonált poliészterek a következő tulajdonságokkal rendelkeznek:

- szám szerinti molekulatömegük <20 000,
- kéntartalmuk 0,5–10 tömeg% előnyösen 1,2–8 tömeg%,
- és hidroxilcsoport-tartalmuk OH ekvivalens/kg polimerben kifejezve >0,2.

2. Az 1. igénypont szerinti alkalmazás, *azzal jellemezve*, hogy az (A) nem szulfonált dikarbonsav-monomer 50–100 mol% tereftálsavból vagy tereftálsav-anhidridből vagy annak valamely rövid szénláncú alkohollal alkotott diészteréből és 0–50% izoftálsavból vagy -anhidridből és/vagy 2,6-naftalin-dikarbonsavból vagy -anhidridből, vagy ezek valamely rövid szénláncú alkohollal alkotott diészteréből áll.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti alkalmazás, *azzal jellemezve*, hogy a (P) poliol monomer monoetilén-glikol és/vagy glicerín.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, *azzal jellemezve*, hogy a vízben oldható vagy vízben diszpergálható szulfonált poliésztereket a következő komponensekből lehet előállítani:

- 5 – (A1) tereftálsavból diészter (előnyösen metil-észter) formában és (A2) izoftálsavból dikarbonsav vagy anhidrid formában, vagy (A1) tereftálsavból, diészter (előnyösen metil-észter) formában, és (HA) hidroxilezett tereftálsavból vagy hidroxilezett izoftálsavból dikarbonsav vagy anhidrid formában, adott esetben (A2) izoftálsavval keverve dikarbonsav vagy anhidrid formában, úgy, hogy az (A1)/(A1)+(A2), (A1)/(A1)+(HA) vagy (A1)/(A1)+(HA)+(A2) mólarány 100:100 és 50:100 közötti, előnyösen 90:100 és 70:100 közötti,
- 10 – szulfoizoftálsavból diészter, előnyösen metil-észter formában,
- 15 – monoetilén-glikolból és/vagy glicerínből.

5. Detergens készítmények textiltermékek, főként poliészter szálakat tartalmazó textiltermékek mosására, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaznak 0,01–10 tömeg%, előnyösen 0,1–5 tömeg%, különösen előnyösen 0,2–3 tömeg% vízben diszpergálható vagy vízben oldható szulfonált poliészter szennyeződésgátló szert, amelynek alkalmazása az 1–4. igénypontok bármelyikében megadott.

6. Az 5. igénypont szerinti készítmények, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaznak 3–40 tömeg%, előnyösen 5–35 tömeg% egy vagy több anionos felületaktív anyagot is, amely lehet 5–24 szénatomos telített alifás alkohol-szulfát, amely adott esetben 0,5–30 mol etilén-oxiddal kondenzálva van, és

a detergens készítmény legfeljebb 5 tömeg%-ban tartalmazhat egy környezetkárosító hatás szempontjából kevésbé értékes egyéb anionos felületaktív anyagot, például 1–18 szénatomos alkil-benzol-szulfonátot is.