

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

292 701

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1996 - 1223

(22) Přihlášeno: 27.10.1994

(30) Právo přednosti:
29.10.1993 US 1993/145453

(40) Zveřejněno: 16.10.1996

(Věstník č. 10/1996)

(47) Uděleno: 25.09.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 12.11.2003
(Věstník č. 11/2003)

(86) PCT číslo: PCT/US94/12375

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 95/011925

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 B 15/00

C 08 B 11/12

C 08 B 37/00

A 61 L 15/28

(73) Majitel patentu:

KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC., Neenah,
WI, US;

(72) Původce vynálezu:

Qin Jian, Appleton, WI, US;
Gross James Richard, Appleton, WI, US;
Mui William Johannes, Neenah, WI, US;
Ning Xin, Appleton, WI, US;
Schroeder Wen Zyo, Appleton, WI, US;
Sun Tong, Neenah, WI, US;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy karboxyalkylovaného
polysacharidu a karboxyalkylovaný polysacharid**

(57) Anotace:

Způsob přípravy karboxyalkylovaného polysacharidu, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, spočívá ve vytvoření homogenní směsi obsahující karboxyalkylovaný polysacharid, který je rozpustný ve vodě, a vodu, přičemž se ve vodě rozpustí karboxyalkylovaný polysacharid rozpustný ve vodě, v získání tohoto karboxyalkylovaného polysacharidu z této směsi a v tepelném zpracování získaného karboxyalkylovaného polysacharidu za teploty nad 50 °C po dobu účinnou k zesílení uvedeného karboxyalkylovaného polysacharidu, k dosažení karboxyalkylovaného polysacharidu, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, přičemž tento karboxyalkylovaný polysacharid bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě projevuje počáteční hodnotu absorbance pod zatížením alespoň 17 a zachová alespoň 50 % své počáteční hodnoty absorbance pod zatížením po stárnutí po dobu 60 dnů za teploty 24 °C a při relativní vlhkosti alespoň 30 %. Je také popsán polysacharid takto připravený.

CZ 292701 B6

Způsob přípravy karboxyalkylovaného polysacharidu a karboxyalkylovaný polysacharid

Oblast techniky

5

Tento vynález se týká způsobu přípravy karboxyalkylovaného polysacharidu a karboxyalkylovaného polysacharidu jako takového.

10

Dosavadní stav techniky

Použití ve vodě bobtnatelných absorpčních materiálů, které jsou běžně nerozpustné ve vodě, obecně známých jako superabsorbenty, je známo v absorbentech pro jedno použití, které jsou určeny pro osobní péči. Takové absorpční materiály se obecně používají v absorpčních produktech, jako jsou dětské plenky, tréninkové kalhoty, produkty používané při inkontinenci dospělých a produkty pro péči žen, za účelem zvýšení absorpční kapacity takových produktů, zatímco se snižuje jejich celkový objem. Takové absorpční materiály jsou běžně přítomny v absorpčních produktech ve vláknité základní hmotě, jako vláknitá buničinná základní hmota. Buničinná základní hmota má obecně absorpční kapacitu přibližně 6 g kapaliny na 1 gram vláknité hmoty. Absorpční materiály popsané svrchu mají obecně absorpční kapacitu, která je 10–, výhodně zhruba 20– a často až 100–násobkem jejich hmotnosti ve vodě. Je zcela zřejmé, že vpravení takových absorpčních materiálů do produktů pro osobní péči může snížit jejich celkový objem, zatímco se zvýší absorpční kapacita takových produktů.

Použití absorpčních materiálů pro takové produkty vhodné k osobní péči je široce popsáno v souvislosti s rozmanitými materiály. Mezi takové materiály se zahrnují materiály na přírodní bázi, jako je agar, pektin, gumy, karboxyalkylovaný škrob a karboxyalkylcelulóza, stejně jako syntetické materiály, jako jsou polyakryláty, polyakrylamidy a hydrolyzované polyakrylonitrily. I když absorpční materiály na přírodní bázi jsou známy pro použití v produktech pro osobní péči, nezískaly široké použití v takových produktech. Absorpční materiály na přírodní bázi nedosahují širokého použití v produktech pro osobní péči alespoň z části proto, že jejich absorpční vlastnosti jsou obecně podřadné, ve srovnání se syntetickými absorpčními materiály, jako jsou polyakryláty. Zvláště mnohé z materiálů na přírodní bázi mají sklon tvořit měkké, želatinovité hmoty, jestliže bobtnají při styku s kapalinou. Pokud se použijí v absorpčních produktech, přítomnost takových měkkých želatinovitých hmot má sklon zabránit transportu kapaliny do vláknité základní hmoty, do které je vpraven absorpční materiál. Tento jev je znám jako gelové blokování. Pokud nastane gelové blokování, následně kapalina nemůže být účinně absorbována produktem a produkt má sklon prosakovat. Kromě toho řada materiálů na přírodní bázi projevuje slabé absorpční vlastnosti, zvláště když se podrobí působení vnějšího tlaku.

40

Naopak syntetické absorpční materiály jsou často schopné absorbovat velká množství kapaliny, zatímco si obecně zachovávají tuhý, nelepavý charakter. Proto syntetické absorpční materiály mohou být vpraveny do absorpčních produktů, přičemž snižují pravděpodobnost gelového blokování.

45

Karboxyalkylcelulóзовé materiály a jiné modifikované polysacharidy jsou známy v oboru. Jako obecné pravidlo platí, že karboxyalkylcelulóзовé materiály vznikají z celulóзовých materiálů, které jsou zpracovány s karboxyalkylačními činidly, jako jsou kyseliny chloralkanové, výhodně kyselina monochloroctová, a alkalické sloučeniny, jako je hydroxid sodný, popřípadě v přítomnosti alkoholu. Příslušný způsob je popsán například v patentu US 3 723 413, vydaném dne 27. března 1973, původce Chatterjee a kol. Takové karboxyalkylcelulózy jsou obecně rozpustné ve vodě. Jsou známy různé metody, které skýtají takové ve vodě rozpustné karboxyalkylcelulózy ve formě nerozpustné ve vodě.

50

Elliott ve svém patentu US 2 639 239, vydaném dne 19. května 1953, popisuje způsob, při kterém se komerčně dostupná alkalická sůl karboxymethylcelulózy rozpustná ve vodě, která má stupeň substituce od přibližně 0,5 do zhruba 1, podrobí tepelnému zpracování až po dobu 10 hodin, které způsobí, že taková karboxymethylcelulóza rozpustná ve vodě je schopna vytvářet vysoce nabobtnalé částice gelu.

Podobně patent US 3 723 413, diskutovaný výše, popisuje tepelné zpracování karboxyalkylcelulózy v přítomnosti zbývajících karboxyalkylačních činidel a vedlejších produktů takovým způsobem, že karboxyalkylcelulóza přechází na nerozpustnou ve vodě a má požadovanou absorpci kapaliny, retenční vlastnosti a charakteristiky.

Inklaar ve svém patentu US 3 345 358, vydaném dne 3. října 1967, popisuje způsob přípravy derivátů polysacharidů vytvářejících gel, jako karboxymethylovaného škrobu. Způsob zahrnuje okyselení jemně rozmělněných částic karboxymethylaterů polysacharidů jejich zpracováním s kyselinou v methanolu nebo v jiném organickém kapalném prostředí mísitelném s vodou. Tímto způsobem se na materiálu vytvoří kyselé karboxymethylové skupiny. Materiál se udržuje za kyselých, nehydrolyzujících podmínek, aby se přivedl ke vzniku esterových vazeb, přičemž souhlasné makromolekuly materiálu se začnou navzájem síťovat. Deriváty takto připravené jsou popsány jako látky schopné vytvářet gel po přidání vody.

Reid ve svém patentu US 3 379 720, vydaném dne 23. dubna 1968, popisuje způsob přípravy modifikovaných polysacharidů, jako jsou ethery a estery celulózy, spočívající v suspendování polysacharidu rozpustného ve vodě v libovolném inertním prostředí, okyselení takového polysacharidu, odstranění přebytku kyseliny z okyseleného polysacharidu, jako vysušení a vytvrzení teplem.

Gelman a kol. ve svém patentu US 4 689 408, vydaném dne 25. srpna 1987, popisuje způsob přípravy solí karboxymethylcelulózy. Tento způsob zahrnuje zpracování karboxymethylcelulózy s vodou, přidání nerozpouštědla pro karboxymethylcelulózu a získání karboxymethylcelulózy. Uvádí se, že karboxymethylcelulóza má absorpci alespoň 25 g kapaliny na gram karboxymethylcelulózy.

Na záadu je, že známé modifikované polysacharidové materiály nemají absorpční vlastnosti srovnatelné s řadou syntetických, vysoce absorpčních materiálů. To zabraňuje širokému používání takových karboxyalkylovaných polysacharidů v absorpčních produktech pro osobní péči.

Je žádoucí vyvinout a připravovat vysoce absorpční materiál na přírodní bázi, který má absorpční vlastnosti stabilní při stárnutí, podobné jako mají syntetické vysoce absorpční materiály, který by tak byl vhodný pro použití v absorpčních produktech pro osobní péči.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je způsob přípravy karboxyalkylovaného polysacharidu, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje tyto kroky:

vytvoření homogenní směsi obsahující karboxyalkylovaný polysacharid, který je rozpustný ve vodě, a vodu, přičemž se ve vodě rozpustí karboxyalkylovaný polysacharid rozpustný ve vodě,

získání tohoto karboxyalkylovaného polysacharidu z této směsi a

tepelné zpracování získaného karboxyalkylovaného polysacharidu za teploty nad 50 °C po dobu účinnou k zesílení uvedeného karboxyalkylovaného polysacharidu, k dosažení karboxyalkylova-

ného polysacharidu, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, přičemž tento karboxyalkylovaný polysacharid bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě projevuje počáteční hodnotu absorpance pod zatížením alespoň 17 a zachová alespoň 50 % své počáteční hodnoty absorpance pod zatížením po stárnutí po dobu 60 dnů za teploty 24 °C a při relativní vlhkosti alespoň 30 %.

Podle výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu se karboxyalkylovaný polysacharid připravuje z polysacharidu zvoleného ze souboru zahrnujícího celulózu, škrob, guar, karagenan, agar, gellan-gumu, chitin, chitosan a jejich směsi.

Podle jiného výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu karboxyalkylovaným polysacharidem je karboxyalkylcelulóza nebo karboxymethylovaný polysacharid, jako je karboxymethylcelulóza.

Podle jiného výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu se karboxyalkylovaný polysacharid získá odpařovacím sušením.

Podle jiného výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu směs, obsahující karboxyalkylovaný polysacharid, který je rozpustný ve vodě, a vodu, má hodnotu pH od 5 do 9.

Podle jiného výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu karboxyalkylovaný polysacharid, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, má počáteční hodnotu absorpance pod zatížením alespoň 20.

Podle jiného výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu karboxyalkylovaný polysacharid, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, si zachovává alespoň 70 % své počáteční hodnoty absorpance pod zatížením po stárnutí po dobu 60 dnů za teploty 24 °C a při relativní vlhkosti 30 %, účelně karboxyalkylovaný polysacharid, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, si zachovává alespoň 50 % své počáteční hodnoty absorpance pod zatížením po stárnutí po dobu 60 dnů za teploty 24 °C a při relativní vlhkosti 100 %.

Podle jiného výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu uvedená směs, obsahující uvedený karboxyalkylovaný polysacharid, který je rozpustný ve vodě, a vodu, má hodnotu pH od 4,0 do 7,5.

Podle jiného výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu se uvedený karboxyalkylovaný polysacharid tepelně zpracovává při teplotě od 100 do 200 °C po dobu 1 do 600 minut nebo při teplotě od 200 do 250 °C po dobu od 50 do 90 sekund.

Předmětem podle tohoto vynálezu je také karboxyalkylovaný polysacharid, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, připravený způsobem zahrnujícím tyto kroky:

vytvoření homogenní směsi obsahující karboxyalkylovaný polysacharid, který je rozpustný ve vodě, a vodu, přičemž se ve vodě rozpustí karboxyalkylovaný polysacharid rozpustný ve vodě,

získání tohoto karboxyalkylovaného polysacharidu z této směsi a

tepelné zpracování získaného karboxyalkylovaného polysacharidu za teploty nad 50 °C po dobu účinnou k zesílení uvedeného karboxyalkylovaného polysacharidu, k dosažení karboxyalkylovaného polysacharidu, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, přičemž tento karboxyalkylovaný polysacharid bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě projevuje počáteční hodnotu absorpance pod zatížením alespoň 17 a zachová alespoň 50 % své počáteční hodnoty absorpance pod zatížením po stárnutí po dobu 60 dnů za teploty 24 °C a při relativní vlhkosti alespoň 30 %.

Přehled obrázků na výkrese

Obr. 1 ilustruje zařízení pro stanovení hodnot absorpce pod zatížením absorpčního materiálu.

Dále se uvádí podrobný popis tohoto vynálezu, který je pojat v širších souvislostech.

Z jednoho hlediska se tento vynález týká modifikovaných polysacharidů bobtnatelných ve vodě a nerozpustných ve vodě, které mají účinné absorpční vlastnosti a v podstatě si zachovávají takové absorpční vlastnosti po stárnutí.

Modifikované polysacharidy, vhodné k použití podle tohoto vynálezu, jsou obecně rozpustné ve vodě před zpracováním na modifikovaný polysacharid, který poskytuje modifikovaný polysacharid s požadovanými počátečními absorpčními charakteristikami a absorpčními charakteristikami po stárnutí, jak jsou zde uvedeny. Pokud se zde používá výrazu modifikovaný polysacharid, látka takto označená se považuje za rozpustnou ve vodě, jestliže se v podstatě rozpustí v přebytku vody za vzniku pravého roztoku, přičemž se ztratí její počáteční forma částic a začne se molekulově dispergovat ve vodném roztoku. Podle jiného provedení modifikovaný polysacharid může bobtnat ve vodě v takovém rozsahu, že se zdá, že dochází ke ztrátě jeho počáteční struktury, i když se nemusí vytvořit pravý roztok. Jako obecné pravidlo platí, že modifikované polysacharidy rozpustné ve vodě budou zbaveny v podstatném stupni zesílení, ježto sklony k zesílení poskytují modifikované polysacharidy nerozpustné ve vodě.

Pokud se zde používá výrazu „bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě“, výraz se vztahuje k modifikovanému polysacharidu, který když se vystaví působení přebytku hmotnostně 0,9% roztoku chloridu sodného ve vodě, bobtná na svůj rovnovážný objem, ale nerozpouští se v roztoku. Stejně tak modifikovaný polysacharid, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, si obecně uchovává svou původní identitu nebo fyzikální strukturu, ale ve vysoce expandovaném stavu, během absorpce vodného roztoku musí mít dostatek fyzikální integrity k zachování toku a spojení se sousedícími částicemi. Modifikovaným polysacharidem vhodným podle tohoto vynálezu, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, je polysacharid, který je účinně zesílen, aby byl v podstatě nerozpustný, ale aby měl stále počáteční kapacitu absorbující alespoň čtrnáctinásobek své vlastní hmotnosti hmotnostně 0,9% vodného roztoku chloridu sodného, pokud se aplikuje zátěž přibližně 21,1 g/cm².

Modifikované polysacharidy vhodné pro použití podle tohoto vynálezu zahrnují karboxylované, sulfonované, sulfátované a fosfátované deriváty polysacharidů, jejich soli a jejich směsi, přičemž výčet není omezen na tyto případy. Příklady vhodných polysacharidů jsou celulóza, škrob, guar, karagenan, agar, gellan–guma, chitin, chitosan a jejich směsi.

Vhodné karboxyalkylované polysacharidy k použití podle tohoto vynálezu zahrnují karboxyalkylcelulózy, jako je karboxymethylcelulóza, karboxyethylcelulóza, karboxyalkylovaný škrob, karboxyalkylovaný karagen, karboxyalkylovaný agar, karboxyalkylovaná gellan–guma a jejich směsi. Vhodným karboxyalkylovaným polysacharidem je karboxyalkylcelulóza, přičemž vhodnou karboxyalkylcelulózou je karboxyalkylcelulóza.

Způsoby přípravy karboxyalkylovaných polysacharidů jsou známy odborníkovi v oboru. Účelně se používá polysacharidový materiál, jako je vláknitá technická celulóza, bavlna, krátká bavlna z druhého vyzrívání, škrob a agar. Polysacharidový materiál může být ve formě vláken nebo ve formě vláken rozmělněných do zvláštní formy. Obvykle polysacharidový materiál je dispergován v rozpouštědle, jako je voda nebo alkohol, a k disperzi jsou přidána karboxyalkylační činidla. Mezi karboxyalkylační činidla se obecně zahrnuje kyselina chloralkanová, jako je kyselina monochloroctová, a báze, jako je hydroxid sodný. Karboxyalkylační činidla se přidávají k disperzi za podmínek účinných k tomu, aby se karboxyalkylační činidla ponechala reagovat s polysacharidem a způsobila jeho modifikaci. Takové účinné podmínky se mohou měnit a budou

obvykle záviset například na teplotě, tlaku, podmínkách mísení a na relativních množstvích materiálů, rozpouštědel a reakčních činidel, použitých při modifikaci polysacharidu.

5 Jeden způsob podle tohoto vynálezu zahrnuje přípravu karboxyalkylovaného polysacharidu z polysacharidu obsahujícího původní krystalickou strukturu a zachování účinného množství původní polysacharidové krystalinity, ve kterém jsou tak uchovány funkce krystalinity jako zesíťující části, takže karboxyalkylovaný polysacharid má účinnou hodnotu absorpce pod zatížením a projevuje účinnou stabilitu svých absorpčních vlastností po stárnutí.

10 Při takovém způsobu se polysacharidový materiál disperguje v rozpouštědle a k disperzi se přidá karboxyalkylační činidlo. Karboxyalkylační činidla se přidávají k disperzi za podmínek účinných k tomu, aby se karboxyalkylační činidla ponechala reagovat a polysacharidem a vedla k jeho modifikaci, přičemž udržují účinné množství původní krystalinity polysacharidu. Takové účinné podmínky se mohou měnit a budou obvykle záviset například na použité teplotě, tlaku,
15 podmínkách mísení a typech a relativních množstvích materiálů, rozpouštědel a reakčních činidel. Karboxyalkylovaný polysacharid se potom obecně získá z disperze. Získaný karboxyalkylovaný polysacharid se potom disperguje ve vodné směsi a získává z této směsi, například za použití způsobů zde popsaných. Takový nakonec získaný, krystalický zesíťovaný karboxyalkylovaný polysacharid obsahuje množství původní krystalické struktury polysacharidu, které je
20 účinné pro dosažení krystalického zesíťovaného karboxyalkylovaného polysacharidu, jenž má účinnou hodnotu absorpce pod zatížením a projevuje účinnou stabilitu po stárnutí.

Mnohé polysacharidy, jako je celulóza a chitin, jsou známy jako vysoce krystalické materiály. Stupeň krystalinity závisí na zdroji polysacharidu a minulosti jeho zpracování. Vysoce
25 uspořádané krystalické struktury a méně uspořádané amorfni oblasti mají rozdílnou reaktivitu vůči chemikáliím, se kterými přicházejí do styku. Výsledkem tohoto rozdílu v reaktivitě je, že amorfni oblasti jsou obecně substituovány jako první a v největším rozsahu, zatímco vysoce krystalické oblasti jsou substituovány pomalu a částečně. Alkalické bobtnání polysacharidů zlepšuje přístupnost modifikujících reakčních činidel do krystalických oblastí a usnadňuje
30 modifikující reakce. Pokud celkový stupeň substituce polysacharidu je dostatečně vysoký a modifikace je relativně rovnoměrně rozložena, dosáhne se obecně celkové rozpustnosti modifikovaného polysacharidu ve vodném roztoku. Avšak pokud celkový stupeň substituce je relativně nízký nebo modifikace je rozložena relativně nerovnoměrně, výsledný modifikovaný polysacharid má strukturu řetězců z měnících se rozpustných a nerozpustných segmentů,
35 podobně jako blokový kopolymer. Nerozpustné segmenty by obecně byly v krystalických oblastech zůstávajících po modifikační reakci. Takové krystalické oblasti fungují jako zesíťující body pro rozpustně modifikované polysacharidové segmenty. Taková krystalinita původního polysacharidu nebo modifikovaného konečného produktu se může stanovit analytickými metodami, jako je optická mikroskopie a difraxe rentgenovým zářením. Modifikovaný konečný
40 produkt, po dispergování ve vodném roztoku, může zachovávat určitý rozsah charakteristických vlastností vláken z počátečního polysacharidu.

Při použití karboxymethylace celulózy, jako například pro rozvedené účely, je karboxymethylace modifikační proces, který je běžně považován za kineticky řízený a nevratný. Pokud jednou
45 nastane karboxymethylová substituce, uspořádání karboxymethylových skupin podél celulóзовého řetězce je obecně fixováno. Zvláštní typ dosažené karboxymethylové substituce na celulóze závisí na poměru reakčních složek a reakčních podmínkách během syntézy.

V celulóze přístupnější amorfni oblasti mají sklon být substituovány přednostně oproti
50 krystalickým oblastem. Proto karboxymethylové skupiny nejsou rovnoměrně rozloženy podél celulóзовého řetězce. Použití přebytku alkálie nebo posunutí reakce k vyššímu stupni substituce dovoluje, aby substituce probíhala v krystalických oblastech, což vede k rovnoměrnějším typům substituce a k úplnější rozpustnosti ve vodě.

Proto přetrvávání nativních krystalických oblastí celulózy může být podporováno určitými podmínkami. Například u krystalicky zesítněné karboxymethylcelulózy bylo zjištěno, že je schopná být připravena rozdílnými procesy, mezi které se zahrnuje použití hydroxidu draselného, ve srovnání s hydroxidem sodný, jako alkalické látky při procesu, použití méně než
 5 stechiometrického poměru alkalické látky ke karboxyalkylačnímu činidlu, jako je kyselina chloroctová, použití nižšího reakčního poměru karboxyalkylačních činidel k celulóze, měnící se směs rozpouštědel při způsobu přípravy suspenze nebo kombinace těchto rozdílných technik procesu. Takové reakční podmínky mohou být určeny k tomu, aby podporovaly struktury karboxymethylcelulózy, které obsahují segmenty krystalické celulózy, stejně jako karboxyalkylační
 10 segmenty v konečných strukturách molekuly. Typickým výsledkem této struktury molekuly je, že pokud se svrchu uvedená karboxymethylcelulóza rozpustí ve vodě, disperze zůstává průsvitná nebo vláknitá, zatímco rozpustná, relativně rovnoměrně substituovaná karboxymethylcelulóza má za výsledek roztok, který je čirý a průhledný.

Alkalická látka se používá při přípravě karboxymethylcelulózy jako činidlo způsobující bobtnání celulózy, tak i jako neutralizující chemikálie pro jakoukoli kyselinu, jako je kyselina chlorovodíková, uvolňovanou karboxymethylační reakcí. Jako alkalická látka se obecně používá hydroxid sodný při procesu výroby karboxymethylcelulózy v průmyslovém měřítku. Bylo
 15 nalezeno, že použití hydroxidu draselného jako alkalické látky při karboxymethylaci celulózy má sklon k přípravě nerovnoměrněji distribuovaných typů karboxymethylace rovněž při relativně vysokém stupni substituce, než při použití hydroxidu sodného. Takový nerovnoměrně distribuovaný karboxymethylovaný typ obecně napomáhá chránit nativních krystalů v konečném karboxymethylovaném polysacharidovém produktu, což obecně má za výsledek zlepšené absorpční vlastnosti karboxymethylovaného polysacharidu. Naproti tomu stejný způsob, ale při
 20 náhradě hydroxidu draselného hydroxidem sodným jako alkalickou látkou, způsobuje vznik karboxymethylcelulózy rozpustné ve vodě s relativně horšími absorpčními vlastnostmi.

Rozdíly mezi použitím hydroxidu draselného v porovnání s použitím hydroxidu sodného se zdají být ve vztahu k solvatační síle draselného ionu. Vzhledem k tomu, že draselný ion je větší kation
 30 než ion sodný, draselný ion nemůže být schopen pronikat do určitých krystalických oblastí celulózy, a zanechává takové krystalické oblasti celulózy obecně nedotčené během karboxymethylace a tak způsobuje mnohem nerovnoměrnější distribuční typ substituce. Takový nerovnoměrný distribuční typ substituce se může vyskytnout rovněž s relativně vysoce substituovanou karboxymethylcelulózou, jako například se stupně substituce, který je vyšší než 1.

Použití přebytečného množství alkalické látky vzhledem ke karboxyalkylačnímu činidlu, jako ke kyselině chloroctové, obecně vede k přípravě dokonce více substituovaného karboxymethylovaného celulóзовého produktu, který je rozpustný ve vodě, jestliže stupeň substituce je dostatečně vysoký. Avšak bylo nalezeno, že pokud se vyskytuje nedostatek alkálie vzhledem ke
 40 karboxyalkylačnímu činidlu, může se připravit ve vodě nerozpustná a relativně nerovnoměrně substituovaná karboxymethylcelulóza s požadovanými absorpčními vlastnostmi. Zdá se, že tento jev se vyskytuje proto, že nedostatek alkálie vzhledem ke karboxyalkylačnímu činidlu snižuje stupeň bobtnání celulóзовé struktury, který naopak napomáhá výhodné substituci v amorfních oblastech v porovnání s krystalickými oblastmi.

Použití relativně nízkého poměru karboxyalkylačního činidla k polysacharidu, jako kyseliny chloroctové k celulóze, může také vést k přípravě karboxyalkylovaného polysacharidu s požadovanými absorpčními vlastnostmi. Kromě toho použití relativně nízkého poměru
 45 karboxyalkylačního činidla k polysacharidu obecně znamená nižší náklady na suroviny a méně reakčních vedlejších produktů, což obojí je obecně příznivé z ekonomických příčin a z důvodů vlivu na životní prostředí.

Takové krystalicky zesítněné karboxyalkylované polysacharidy obecně potřebují být zpracovávány při homogenizačním procesu, jako dispergováním a získáváním z vodné směsi, ale obecně
 55 není zapotřebí nějaký dodatečný stupeň zpracování, jakým by bylo tepelné nebo chemické

zpracování, za účelem projevení požadované hodnoty absorpce pod zatížením a stability absorpčních vlastností při stárnutí, popsanych v tomto vynálezu.

5 Dispergováním krystalicky zesítěné karboxyalkylcelulózy ve vodě se snižuje vláknitá struktura a molekulové zaměření modifikovaných celulózových řetězců. Pokud rozpustné segmenty řetězců karboxyalkylcelulózy začnou navzájem pronikat v disperzi, zvýší se nahodilá svinutá molekulární konfigurace, která se následně stabilizuje po vysušení. Větší agregáty krystalických oblastí se mohou také tvořit při rozpouštěcím procesu, kde slouží jako superspojovací zóny pro řetězce karboxyalkylcelulózy, což dovoluje vyvinout opravdovou trojrozměrnou síť.

10 Nezdá se, že by opakovaná absorpce kapaliny a její odstranění nepříznivě působily na absorpční vlastnosti krystalicky zesítěné karboxyalkylcelulózy. Stabilita fyzikálního zesíťování se zdá být závislá na velikosti krystalických oblastí, které slouží jako zesíťující spojení. Krystalické oblasti jsou nad účinným rozmezím, jako například nad rozmezím v mikrometrech, spojení jsou stabilní
15 a nebudou obecně citlivá k napadení molekulami vody. Taková účinná velikost krystalických oblastí se obecně odráží v průsvitnosti disperze z krystalicky zesítěné karboxymethylcelulózy ve vodném roztoku. Libovolný způsob získávání karboxyalkylovaného polysacharidu z reakční disperze bez nežádoucího zhoršení absorpčních charakteristik karboxyalkylovaného polysacharidu, je vhodný pro použití podle tohoto vynálezu. Příklady takových metod zahrnují sušení odpařováním, sušení vymrazováním, srážení, sušení za podmínek kritického bodu a podobně. Avšak je třeba vzít v úvahu, že je možné provádět karboxyalkylaci výchozího polysacharidu takovým způsobem, že roztok karboxyalkylovaného polysacharidu ve vodě může vzniknout přímo, bez potřeby mezizařazeného stupně zachycování meziprojektu. Například modifikační
20 způsob se může provádět za podmínek nízké vlhkosti. To znamená, že výchozí polysacharid se může zvlhčit například 1 dílem vody na každý díl výchozího polysacharidu. Karboxyalkylační činidla se mohou potom smíchat se smočeným výchozím polysacharidem tak, že nastane karboxyalkylace. Potom se může ke karboxyalkylovanému polysacharidu přidat další voda, za vzniku směsi obsahující tento karboxyalkylovaný polysacharid a vodu. Při tomto způsobu nemusí být zapotřebí zachytit stupeň mezi stupněm přípravy karboxyalkylovaného polysacharidu a libovolnými dalšími stupni zpracování, stejně jako příprava směsi karboxyalkylovaného polysacharidu a vody, za účelem propůjčení stability při stárnutí karboxyalkylovanému polysacharidu. Potom je však přítomno příliš mnoho výchozího polysacharidu, karboxyalkylační reakce nemusí proběhnout v dostatečném stupni.

35 Pokud karboxyalkylovaným polysacharidem je karboxyalkylcelulóza, karboxyalkylcelulózy vhodné pro použití podle tohoto vynálezu mají obecně průměrný stupeň substituce od přibližně 0,3 do zhruba 1,5, účelně od přibližně 0,4 do zhruba 1,2. Stupeň substituce se vztahuje k průměrnému počtu karboxyalkylových skupin, jako karboxymethylových skupin, přítomných na anhydroglukózové jednotce celulózového materiálu. Obecně maximální průměrný počet
40 karboxyalkylových skupin, které mohou být přítomny na anhydroglukózové jednotce celulózového materiálu, je 3,0. Pokud karboxyalkylcelulózy mají průměrný stupeň substituce v rozmezí od přibližně 0,3 do zhruba 1,5, karboxyalkylcelulózy jsou obecně rozpustné ve vodě před zpracováním karboxyalkylcelulóz, které poskytuje karboxyalkylcelulózy s požadovanými počátečními absorpčními vlastnostmi a vlastnostmi po stárnutí podle tohoto vynálezu. Odborník v oboru však uzná, že jiné charakteristické vlastnosti, jako je skutečný typ modifikující substituce polysacharidů, mohou mít také účinek na rozpustnost karboxyalkylovaného polysacharidu ve vodě.

Karboxalkylcelulóza je dostupná v širokém rozmezí molekulových hmotností. Karboxyalkylcelulóza, která má relativně vysokou molekulovou hmotnost, je často vhodná pro použití podle
50 tohoto vynálezu. Nicméně široké rozmezí molekulových hmotností je výhodné pro použití podle tohoto vynálezu. Obecně se nejběžněji molekulová hmotnost karboxyalkylcelulózy vyjadřuje pomocí její viskozity v hmotnostně 1,0% vodném roztoku za teploty 25 °C. Karboxyalkylcelulózy vhodné pro použití podle tohoto vynálezu mají obecně viskozitu v hmotnostně 1,0% vodném roztoku za teploty 25 °C od přibližně 10 mPa.s do zhruba 80 000 mPa.s, výhodně
55

od přibližně 500 mPa.s do zhruba 80 000 mPa.s a obzvláště výhodně od přibližně 1000 mPa.s do zhruba 80 000 mPa.s.

Bylo nalezeno, že zesíťené karboxyalkylované polysacharidy, projevující zlepšení absorpční vlastnosti podle tohoto vynálezu, mají relativně nízké viskozity vodného roztoku v porovnání s karboxyalkylovanými polysacharidy, které neprojevují zlepšené absorpční vlastnosti podle tohoto vynálezu. Například provádí-li se takové měření u hmotnostně 1,0% roztoku v hmotnostně 0,9% vodném roztoku chloridu sodného (v solance), který se ponechá po dostatečně dlouhou dobu dosahovat rovnovážného stavu za teploty okolo 25 °C, jako například po dobu přibližně 18 hodin od smíchání, zjistí se, že karboxyalkylované polysacharidy podle tohoto vynálezu mají viskozitu menší než přibližně 400 mPa.s, účelně menší než přibližně 300 mPa.s a s výhodou menší než přibližně 200 mPa.s. Bylo shledáno, že karboxyalkylované polysacharidy podle tohoto vynálezu mají viskozitu, která je obvykle asi o 50 %, účelně o 60 % a výhodně o 70 % menší než je viskozita, kterou projevuje jinak identický karboxyalkylovaný polysacharid, který není připraven nebo zpracován ke zlepšení absorpčních vlastností podle tohoto vynálezu. Například pokud karboxyalkylovaný polysacharid, který nebyl připraven nebo zpracován ke zlepšení absorpčních vlastností podle tohoto vynálezu, má viskozitu přibližně 800 mPa.s, karboxyalkylovaný polysacharid, který je připraven nebo zpracován ke zlepšení absorpčních vlastností podle tohoto vynálezu, má obvykle viskozitu menší než přibližně 400 mPa.s, účelně menší než přibližně 320 mPa.s a s výhodou menší než přibližně 240 mPa.s.

Při způsobu podle tohoto vynálezu bylo nalezeno, že se dosahuje zlepšení počátečních hodnot absorbance pod zatížením u modifikovaných polysacharidů v širokém rozmezí molekulových hmotností. Třebaže jsou obecně výhodné vysoké molekulové hmotnosti modifikovaných polysacharidů, je důležité, aby se mohlo dosáhnout zlepšení modifikovaných polysacharidů s nízkou molekulovou hmotností. Modifikované polysacharidy o nízké molekulové hmotnosti jsou levnější než modifikované polysacharidy o vysoké molekulové hmotnosti. Proto je ekonomicky výhodné používat modifikované polysacharidy o nízké molekulové hmotnosti. Kromě toho je možné pracovat s vodnými roztoky obsahujícími relativně vysoké koncentrace modifikovaných polysacharidů o nízké molekulové hmotnosti, v porovnání s vodným roztoky obsahujícími vysoké koncentrace modifikovaných polysacharidů o vysoké molekulové hmotnosti. Tak je tomu proto, neboť vodné roztoky modifikovaných polysacharidů o vysoké molekulové hmotnosti mají vysokou viskozitu v porovnání k vodnému roztoku obsahujícímu stejnou koncentraci modifikovaných polysacharidů o nízké molekulové hmotnosti. Opět z důvodů účinnosti je často žádoucí připravovat vodný roztok zahrnující nejvyšší možnou koncentraci modifikovaných polysacharidů, zatímco je stále možné účinně pracovat s vodným roztokem.

Vhodné karboxyalkylcelulózy jsou dostupné na trhu od řady dodavatelů. Příkladem komerčně dostupných karboxyalkylcelulóz je karboxymethylcelulóza, obchodně dostupná od firmy Aqualon Company pod ochrannou známkou AQUALON^R nebo BLANOSE^R CELLULOSE GUM.

Karboxyalkylované polysacharidy podle tohoto vynálezu mají schopnost absorbovat kapalinu, i když karboxyalkylovaný polysacharid je vystaven vnějšímu tlaku nebo zatížení, které se zde označují jako absorbance pod zatížením (AUL). Bylo zjištěno, že syntetické polymerní materiály, jako jsou polyakryláty, které mají obecně vysokou schopnost absorbovat, třebaže jsou vystaveny zatížení, snižují výskyt gelového blokování, pokud se vpraví do absorbujících produktů. Způsoby, kterými se absorbance pod zatížením stanovuje, jsou uvedeny dále v souvislosti s příklady. Hodnoty absorbance pod zatížením stanovené jak je vysvětleno dále a zde uváděné, se vztahují k množství, vyjádřenému v gramech vodného roztoku obsahujícího 0,9 % hmotnostního chloridu sodného na gram modifikovaného polysacharidu, které se může absorbovat za 60 minut pod zatížením, například za tlaku přibližně 2,1 kPa. Jako obecné pravidlo je žádoucí, aby karboxyalkylovaný polysacharid měl počáteční hodnotu absorbance pod zatížením, při tlaku 2,1 kPa, alespoň přibližně 14, výhodně alespoň přibližně 17, výhodněji alespoň přibližně 20, účelně alespoň přibližně 24, účinněji alespoň přibližně 27 a až přibližně 50 g na gram. Pokud se

zde používá výraz „počáteční absorbance pod zatížením“, vztahuje se k hodnotě absorbance pod zatížením, kterou má karboxyalkylovaný polysacharid, pokud se měří za 1 den po přípravě karboxyalkylovaného polysacharidu, jestliže se karboxyalkylovaný polysacharid skladuje za podmínek okolí, jako při teplotě přibližně 24 °C a relativní vlhkosti mezi přibližně 30 a zhruba 60 %. Bylo shledáno, že podmínky, za kterých se karboxyalkylovaný polysacharid skladuje, mají možný účinek na absorpční vlastnosti karboxyalkylovaného polysacharidu, jako na jeho stárnutí. Rovněž relativně mírné podmínky okolí, jako je teplota přibližně 24 °C a relativní vlhkost alespoň přibližně 30 %, účelně mezi přibližně 30 a zhruba 60 %, mají obvykle za výsledek znehodnocení absorpčních vlastností karboxyalkylovaného polysacharidu, jako při jeho stárnutí. Běžné podmínky skladování, jako relativně vyšší teploty a/nebo poměrně vyšší relativní vlhkost, v porovnání s podmínkami okolí, mohou způsobit rychlejší a/nebo vážnější znehodnocení absorpčních vlastností karboxyalkylovaného polysacharidu, jako při jeho stárnutí.

Karboxyalkylované polysacharidy podle tohoto vynálezu budou mít sklon uchovávat si svou počáteční hodnotu absorbance pod zatížením po stárnutí. Zvláště karboxyalkylované polysacharidy podle tohoto vynálezu mohou zachovat více než přibližně 70 % své počáteční hodnoty absorbance pod zatížením po stárnutí po dobu okolo 60 dnů. Obvyklé podmínky stárnutí jsou při podmínkách okolí, jako je teplota přibližně 24 °C a relativní vlhkost alespoň přibližně 30 %. Například pokud karboxyalkylovaný polysacharid podle tohoto vynálezu má počáteční hodnotu absorbance pod zatížením přibližně 20, tento karboxyalkylovaný polysacharid může mít hodnotu absorbance pod zatížením alespoň přibližně 10 a účelně přibližně 14 po stárnutí trvajícím přibližně 60 dnů za teploty 24 °C a při alespoň přibližně 30% relativní vlhkosti. Jinak podobné karboxyalkylované polysacharidy nemají sklon si uchovávat svoji počáteční hodnotu absorbance pod zatížením po stárnutí za podobných podmínek.

Účelně karboxyalkylované polysacharidy podle tohoto vynálezu zachovávají více než přibližně 50 % a účelně více než přibližně 70 % své počáteční hodnoty absorbance pod zatížením po stárnutí trvajícím přibližně 60 dnů za teploty 24 °C a při alespoň přibližně 100% relativní vlhkosti.

Jak je popsáno výše, karboxyalkylovaným polysacharidem je účelně karboxyalkylcelulóza, jako je karboxymethylcelulóza nebo karboxyethylcelulóza. Taková karboxyalkylcelulóza má účelně počáteční hodnotu absorbance pod zatížením alespoň přibližně 14, výhodně alespoň přibližně 17, výhodněji alespoň přibližně 20, účelně alespoň přibližně 24, účelněji alespoň přibližně 27, a zachovává více než přibližně 50 %, účelně více než přibližně 70 % své počáteční hodnoty absorbance pod zatížením po stárnutí po dobu okolo 60 dnů za teploty přibližně 24 °C a při relativní vlhkosti alespoň přibližně 30 %, a výhodně zachovává více než přibližně 50 % a účelně více než přibližně 70 % své počáteční hodnoty absorbance pod zatížením po stárnutí trvajícím přibližně 60 dnů za teploty 24 °C a při alespoň přibližně 100% relativní vlhkosti.

Aniž by byla snaha vázat se na teorii, předpokládá se, že jev stárnutí s ohledem na absorbanci pod zatížením je důsledkem disociace zatíživých bodů karboxyalkylovaného polysacharidu. Zesíťující body se mohou obecně rozdělit do dvou skupin. Předně, zesíťující body mohou být relativně trvale zesíťeny, jako například esterovými nebo amidovými vazbami, což vyplývá například z použití polyamidového zesíťujícího prostředku, nebo iontově vázány, což je výsledkem například použití zesíťujícího prostředku obsahujícího ionty polyvalentního kovu nebo fyzikálního zesíťení, například ze zachované krystalické struktury. Za druhé, zesíťující body mohou být relativně dočasně zesíťeny, jako například získané vodíkovým vázáním v karboxyalkylovaném polysacharidu. Za účelem zlepšení stability karboxyalkylovaného polysacharidu při stárnutí se očekává, že bude žádoucí zvýšit množství relativně trvalého zesíťení, které se vyskytuje v karboxyalkylovaném polysacharidu, ale není v takovém rozsahu, že nadměrně zesíťuje karboxyalkylovaný polysacharid.

Karboxyalkylované polysacharidy podle tohoto vynálezu jsou vhodné pro použití v absorpčních částech oděvu nebo prádla pro jedno použití, jako v produktech pro osobní péči, jakými jsou

dětské plenky, tréninkové kalhoty, produkty pro péči žen a produkty používané při inkontinenci dospělých a v produktech pro medicínu, jako jsou obvazy pro ošetřování ran a chirurgické pokrývky nebo roušky.

- 5 Nyní bylo nalezeno, že modifikované polysacharidy podle tohoto vynálezu se mohou připravovat různými způsoby. Obecně se připravuje vodná směs karboxyalkylovaného polysacharidu rozpustného ve vodě, vody a popřípadě zesítujícího prostředku. Taková vodná směs obecně obsahuje od přibližně 0,01 do zhruba 90 % hmotnostních, výhodně od přibližně 0,1 do zhruba 30 % hmotnostních a účelně od přibližně 2 do zhruba 25 % hmotnostních karboxyalkylovaného polysacharidu, vztaheno na celkovou hmotnost směsi. Směs obecně obsahuje od přibližně 99,99 do zhruba 10 % hmotnostních, výhodně od přibližně 99,9 do zhruba 70 % hmotnostních a účelně od přibližně 98 do zhruba 75 % hmotnostních vody.

- 15 Očekává se, že rozpuštění karboxyalkylovaného polysacharidu ve vodné směsi má za výsledek vznik vzájemného propletení jednotlivých segmentů karboxyalkylovaného polysacharidu. Takové propletení má za výsledek vzájemné pronikání polysacharidových řetězců ve směsi, takže dochází k nahodilé, spirálovitě zapletené konfiguraci molekul, u které se očekává, že účinně poskytne zesítující body a která napomáhá tomu, aby se umožnilo přídavné zesítování karboxyalkylovaného polysacharidu po dalším zpracování, například po zpracování teplem. Aby se umožnilo účinné vzájemné propletení jednotlivých segmentů karboxyalkylovaného polysacharidu, směs se účelně nechá vytvořit stabilní, homogenní směs při vytvoření rovnovážné soustavy před dalšími stupni zpracování, aby se zajistilo účinné rozpuštění karboxyalkylovaného polysacharidu ve vodě. Bude se vysoce hodnotit, že může existovat část karboxyalkylovaného polysacharidu nerozpustná ve vodě, která bude běžně nerozpouštěna ve vodě. Například zbývající krystalické oblasti krystalicky zesítěného polysacharidu se nebudou obvykle rozpouštět ve vodě, zatímco nekrystalické oblasti se běžně rozpouštět budou.

- 30 Karboxyalkylovaný polysacharid se obvykle rozpouští v rozpouštědle obsahujícím alespoň 30 % hmotnostních vody, výhodně přibližně 50 % hmotnostních, účelně přibližně 75 % hmotnostních a zvláště výhodně 100 % hmotnostních vody. Pokud se použije spolurozpouštědlo s vodou, mezi jiná vhodná rozpouštědla se zahrnuje methanol, ethanol a aceton. Avšak použití nebo přítomnost takových jiných nevodných rozpouštědel může bránit tvorbě homogenní směsi tak, že karboxyalkylované polysacharidové řetězce nejsou účinně rozpouštěny v roztoku a navzájem nepronikají.

- 35 Zesítující prostředky vhodné k použití podle tohoto vynálezu jsou obecně rozpustné ve vodě. Jedním vhodným zesítujícím prostředkem je organická sloučenina, která má alespoň dvě funkční skupiny neboli funkcionality schopné reagovat s karboxyskupinami, aminoskupinami nebo hydroxyskupinami karboxyalkylovaného polysacharidu. Je žádoucí, aby takový organický zesítující prostředek byl vybrán ze skupiny obsahující diaminy, polyaminy, dioly, polyoly a jejich směsi, zvláště ze skupiny zahrnující primární dioly, primární polyoly, primární diaminy a primární polyaminy a také jejich směsi. Z diolů a polyolů jsou vhodné takové sloučeniny, které mají delší uhlíkový řetězec, s délkou rovnou nebo větší než 4 atomy uhlíku. Zesítující prostředek se může zvláště vybrat ze souboru zahrnujícího chitosan–glutamát, želatinu typu A, diethylen-triamin, ethylenglykol, butylenglykol, polyvinylalkohol, kyselinu hyaluronovou, polyethylenimin a jejich deriváty a jejich směsi. Mezi jiné vhodné organické zesítující prostředky se zahrnuje kyselina monochloroctová, chloroctan sodný, kyselina citronová, kyselina butantetrakarboxylová a aminokyseliny, jako je kyselina asparagová, a jejich směsi.

- 50 Přítomnost zesítujícího prostředku, obzvláště diaminu nebo polyaminu, při určitých způsobech podle tohoto vynálezu, může zlepšit počáteční hodnotu absorpce pod zatížením u karboxyalkylovaného polysacharidu podle tohoto vynálezu v porovnání s jiným identickým karboxyalkylovaným polysacharidem bez zesítujícího prostředku při jinak podobném procesu. Zvláště karboxyalkylované polysacharidy připravené za použití zesítujícího prostředku mohou účelně mít počáteční hodnotu absorpce pod zatížením alespoň o 10 % a výhodně alespoň o 20 % větší než jinak identický karboxyalkylovaný polysacharid bez zesítujícího prostředku. Jinak identický

karboxyalkylovaný polysacharid bude mít stejné složení a bude připraven způsobem přesně podobným jako karboxyalkylovaný polysacharid podle tohoto vynálezu s tím rozdílem, že nebude zahrnovat zesítující prostředek.

- 5 Mezi jiné vhodné zesítující prostředky se zahrnují kovové ionty s více než dvěma kladnými náboji, jako je Al^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} a Ce^{4+} . Vhodné zesítující prostředky obsahující kovové ionty zahrnují ionty přechodných prvků, které obecně mají volné δ -orbity. Mezi vhodné zesítující prostředky obsahující kovové ionty se zahrnuje AlCl_3 , FeCl_3 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Zr}(\text{NH}_4)_4(\text{CO}_3)_4$ a $\text{Ce}(\text{NH}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jinak velmi dobře známé sloučeniny kovových iontů, a jejich směsi. U takových zesítujících prostředků obsahujících kovové ionty, pokud se použijí s karboxyalkylovaným polysacharidem, se očekává, že tvoří iontové vazby s karboxyskupinami karboxyalkylovaného polysacharidu. Obecně bylo zjištěno, že kovové ionty s pouze dvěma kladnými náboji, jako je Zn^{2+} , Ca^{2+} nebo Mg^{2+} , nezpůsobují dostatečné zesílení karboxyalkylovaného polysacharidu s výslednými požadovanými absorpčními vlastnostmi podle tohoto vynálezu.

- 15 Zesítující prostředek se obecně používá v množství od přibližně 0,01 do zhruba 20 % hmotnostních, výhodně od přibližně 0,05 do zhruba 10 % hmotnostních a účelně od přibližně 0,1 do zhruba 5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost karboxyalkylovaného polysacharidu přítomného ve směsi.

- 20 Obecně pořadí při míchání karboxyalkylovaného polysacharidu, vody a zesítujícího prostředku není rozhodující, pokud se používá zesítující prostředek. Jako takový se buď karboxyalkylovaný polysacharid nebo zesítující prostředek může přidat do vody a potom se následně přidá zbývající látka, nebo se všechny tři látky mohou uvést do vzájemného styku současně ve stejném čase. Avšak může být výhodné, pokud se při použití určitých zesítujících prostředků nejprve uvede do styku karboxyalkylovaný polysacharid a voda a potom se přidá zesítující prostředek ke směsi. Například jestliže se jako zesítující prostředek používá kyselina citronová, může být výhodné, aby se nejprve dohromady smíchal karboxyalkylovaný polysacharid a voda a ke směsi se potom přidala kyselina citrónová.

- 30 Běžně zesítující katalyzátory nejsou zapotřebí, ale mohou být výhodné, aby napomáhaly zesílení karboxyalkylovaných polysacharidů podle tohoto vynálezu. Například pokud se jako zesítující prostředek použije kyselina citronová, jako zesítující katalyzátor je výhodné použít fosforan sodný. Takové zesítující katalyzátory se mohou používat v množství od přibližně 0,01 do zhruba 3,0 % hmotnostních, účelně v množství od přibližně 0,1 do zhruba 1,0 % hmotnostního, vztaženo na celkovou hmotnost použitého karboxyalkylovaného polysacharidu.

- 40 Vodná směs karboxyalkylovaného polysacharidu, vody a popřípadě zesítujícího prostředku se může obecně připravit při libovolné teplotě, za které je karboxyalkylovaný polysacharid ve vodě. Obecně taková teplota bude v rozmezí od přibližně 10 do zhruba 100 °C. Jako obecné pravidlo platí, že je možné připravit směs za míchání.

- 45 Vodná směs může být kyselá (hodnota pH je menší než 7), neutrální (má hodnotu pH 7) nebo bazická (hodnota pH je větší než 7). Pokud je to žádoucí, směs se může okyselit přidáním vodného roztoku anorganické kyseliny, jako je kyselina chlorovodíková, kyselina dusičná nebo podobně, nebo vodného roztoku organické kyseliny, jako je kyselina octová nebo podobně. Stejně tak pokud je žádoucí opatřit vodnou směs s bazickou hodnotou pH, ke směsi se může přidat báze, jako vodný roztok hydroxidu sodného, hydroxidu draselného, amoniaku nebo podobné sloučeniny.

- 50 Vodný roztok bude obecně mít hodnotu pH v rozmezí od přibližně 2 do zhruba 12, výhodně od přibližně 4 do zhruba 9, výhodněji od přibližně 4 do zhruba 7,5 a účelně od přibližně 6 do zhruba 7,5. Získaný karboxyalkylovaný polysacharid bude obecně mít stejnou hodnotu pH jako směs. Pokud se však karboxyalkylovaný polysacharid získá odpařovacím sušením, stupeň odpařovacího

sušení obecně bude mít sklon ke snížení hodnoty pH získaného karboxyalkylovaného polysacharidu, pokud směs byla původně bazická.

5 Jestliže je zamýšleno karboxyalkylovaný polysacharid podle tohoto vynálezu použít v produktech pro osobní péči, jako v dětských plenkách, tréninkových kalhotách a produktech pro péči žen, obvykle se požaduje, aby karboxyalkylovaný polysacharid měl běžně neutrální charakter. Z tohoto důvodu je obecně vhodné, aby se tvořila vodná směs s obecně neutrální hodnotou pH. Jestliže vodná směs vzniká s kyselou nebo bazickou hodnotou pH, získaný karboxyalkylovaný polysacharid může být buď kyselý nebo bazický, ale může být neutralizován. Získaný karboxy-
10 alkylovaný polysacharid, který je kyselý, může být neutralizován, například stykem s plynnou bází, jako je amoniak. Získaný karboxyalkylovaný polysacharid, který je bazický, může být neutralizován, například stykem s kyselým plynem, jako je oxid uhličitý.

15 Po vytvoření směsi karboxyalkylovaného polysacharidu, vody a popřípadě zesíťujícího prostředku se karboxyalkylovaný polysacharid získá ze směsi. Podle tohoto vynálezu je vhodná libovolná metoda získání karboxyalkylovaného polysacharidu ze směsi, bez nežádoucího zhoršení absorpčních charakteristik. Příklady takových metod zahrnují odpařovací sušení, vymrazovací sušení, srážení, sušení za podmínek kritického bodu a podobně.

20 Pokud se zde používá výrazu získání karboxyalkylovaného polysacharidu ze směsi, tento výraz vyjadřuje, že v podstatě se oddělí všechna voda od karboxyalkylovaného polysacharidu před dalšími stupni zpracování. Je třeba však vzít v úvahu, že rovněž po odstranění v podstatě veškeré vody může zůstat zachyceno malé množství vody ve struktuře karboxyalkylovaného polysacharidu. Množství vody, které zbývá zachyceno ve struktuře karboxyalkylovaného polysacharidu, bude normálně záviset na způsobu a podmínkách, za kterých se odstraňuje karboxy-
25 alkylovaný polysacharid. Obecně bude zbývat zachyceno v získaném karboxyalkylovaném polysacharidu méně než přibližně 15 % hmotnostních, výhodně méně než přibližně 10 % hmotnostních a účelně méně než přibližně 5 % hmotnostních původního množství vody obsažené ve směsi.

30 Účelně se karboxyalkylovaný polysacharid získává ze směsi odpařovacím sušením. Jako obecné pravidlo platí, že se karboxyalkylovaný polysacharid může získat odpařovacím sušením při teplotě v rozmezí od přibližně 10 do zhruba 100 °C, s výhodou od přibližně 50 do zhruba 80 °C. Přirozeně se mohou použít vyšší teploty, pokud se směs udržuje pod tlakem. Nižší teploty se
35 mohou používat, jestliže se směs udržuje za sníženého tlaku.

Jiné metody získávání zahrnují srážení, při kterém se srážedlo, jako je methanol ethanol nebo aceton, přidává ke směsi karboxyalkylovaného polysacharidu, vody a popřípadě zesíťujícího prostředku, aby se ze směsi vysrážel karboxyalkylovaný polysacharid. Karboxyalkylovaný polysacharid se může potom dostat filtrací. Jestliže se použije srážení k získání karboxyalkylovaného polysacharidu, může být žádoucí promýt získaný karboxyalkylovaný polysacharid k odstranění srážedla.
40

V závislosti na formě, ve které se získá karboxyalkylovaný polysacharid, může být nezbytné nebo žádoucí změnit formu karboxyalkylovaného polysacharidu. Například pokud se použije odpařovacího sušení, karboxyalkylovaný polysacharid se může dostat ve formě filmu nebo listu. Může být žádoucí rozmělnit film nebo list materiálu na částice nebo vločky z tohoto materiálu.
45

Forma požadovaného získaného karboxyalkylovaného polysacharidu bude záviset ve velkém rozsahu na zamýšleném použití. Pokud je zamýšleno použít karboxyalkylovaný polysacharid v absorpčních produktech pro osobní péči, obecně je žádoucí, aby karboxyalkylovaný polysacharid byl ve formě oddělených částic, vláken nebo vloček. Jestliže karboxyalkylovaný polysacharid je ve formě částic, obecně je žádoucí, aby částice měly maximální rozměr v příčném řezu v rozmezí od přibližně 50 do zhruba 2000 μm, výhodně v rozmezí od přibližně 100 do zhruba 1000 μm, účelně v rozmezí od přibližně 300 do zhruba 600 μm.
50
55

Všeobecně získaný karboxyalkylovaný polysacharid může být zapotřebí tepelně zpracovat za zvýšené teploty během určitého časového období. Takové tepelné zpracování obecně způsobuje zesítení nebo dostatečné zesítení karboxyalkylovaného polysacharidu, za účelem dosažení požadované počáteční hodnoty absorpance pod zatížením a stability při stárnutí, jak je zde popsáno.

Pokud se však jako zesítující prostředek použije například kyselina citronová a jako zesítující katalyzátor se například použije fosfornan sodný, může být možné připravit karboxyalkylovaný polysacharid, který projevuje účinnou počáteční hodnotu absorpance pod zatížením a zlepšenou stabilitu při stárnutí bez potřeby dalšího stupně procesu, jako je tepelné zpracování, po získání karboxyalkylovaného polysacharidu z vodné směsi.

Jestliže je obecně tepelné zpracování nezbytné, k použití podle tohoto vynálezu je vhodná libovolná kombinace teploty a času, která je účinná k dosažení požadovaného stupně zesítení, bez nežádoucího poškození karboxyalkylovaného polysacharidu, takže karboxyalkylovaný polysacharid projevuje požadovanou počáteční hodnotu absorpance pod zatížením a stabilitu při stárnutí, jak je zde popsáno. Jako obecné pravidlo platí, že pokud se použije zesítující prostředek, karboxyalkylovaný polysacharid bude tepelně zpracován při teplotě v rozmezí od přibližně 50 do zhruba 250 °C, výhodně při teplotě v rozmezí od přibližně 80 do zhruba 250 °C, výhodněji při teplotě v rozmezí od přibližně 100 do zhruba 200 °C a účelně při teplotě v rozmezí od přibližně 100 do zhruba 160 °C. Čím vyšší teploty se použijí, tím kratší časové období je obecně nezbytné k dosažení požadovaného stupně zesítení. Bylo nalezeno, že pokud se použije velmi vysokých teplot při účinném trvání času, jako teploty od přibližně 200 do zhruba 250 °C při časovém intervalu od přibližně 50 do zhruba 90 sekund, může se dosáhnout účinné počáteční hodnoty absorpance pod zatížením a dostatečné stability při stárnutí pro karboxyalkylovaný polysacharid bez použití zesítujícího prostředku.

Obecně způsob tepelného zpracování bude prodloužen během časového období na rozmezí od přibližně 1 do zhruba 600 minut, výhodně od přibližně 2 do zhruba 200 minut a účelně od přibližně 5 do zhruba 100 minut.

Při získání vodné směsi karboxyalkylovaného polysacharidu, vody a popřípadě zesítujícího prostředku s kyselým charakterem se může zkrátit čas potřebný k účinnému zesítení. Na základě domněnky, na níž není úmyslem se vázat, to znamená, že slabé kyselé karboxyalkylovaný polysacharid bude mít obecně více volných skupin odvozených od přítomné karboxylové kyseliny, takže se může vytvořit větší počet esterových spojovacích vazeb, rovněž během relativně nízké teploty tepelného zpracování. Vodná směs se slabě bazickým charakterem má sklon prodlužovat dobu zesítujícího procesu při dané teplotě, v porovnání se slabě kyselou nebo neutrální směsí. Nicméně podobné obecné absorpční vlastnosti se mohou běžně dosáhnout s některou z kyselých, neutrálních nebo bazických vodných směsí. V některých případech může být žádoucí dosáhnout vodnou směs a získaný karboxyalkylovaný polysacharid s kyselým charakterem, za účelem snížení teploty nebo zkrácení času tepelného zpracování. V tomto případě se karboxyalkylovaný polysacharid může neutralizovat po stupni tepelného zpracování.

Proces tepelného zpracování obecně způsobuje, že karboxyalkylovaný polysacharid určený k zesítení nebo dodatečnému zesítení začne být obecně bobtnatelný v vodě a nerozpustný ve vodě. Bez úmyslu se tím vázat se předpokládá, že proces tepelného zpracování způsobuje, že karboxyalkylovaný polysacharid se podrobí stupni samozesítení tvorbou esterových vazeb, bez vztahu k přítomnosti zesítujícího prostředku. Toto samozesítení nastává dodatekově k jakémukoli zesítení, způsobenému přítomností zesítujícího prostředku. Dále se předpokládá, že pokud zesítujícím prostředkem je diamin nebo polyamin, zesítení nastává amidací karboxyskupiny přes tvorbu amoniové soli. Věřící se tomu, že esterifikace samozesíťovacím procesem nastává především za slabě kyselých, neutrálních nebo slabě bazických podmínek. Neočekává se, že esterifikace samozesíťujícím procesem bude probíhat ve významném stupni za relativně

bazických podmínek. Zesítení díky zesíťujícímu prostředku může nastat jak za kyselých, tak za bazických podmínek. Tak přítomnost zesíťujícího prostředku dovoluje, aby zesítení probíhalo v širokém rozmezí hodnot pH.

- 5 Vyskytuje se obecně optimální stupeň neboli rozsah zesítení zvláštního karboxyalkylovaného polysacharidu, který optimalizuje počáteční hodnotu absorbance pod zatížením a stabilitu při stárnutí zvláštního modifikovaného polysacharidu. Pokud nastane příliš malé zesítení, karboxyalkylovaný polysacharid může mít relativní nízkou počáteční hodnotu absorbance pod zatížením v důsledku nedostatku pevnosti gelu. Jestliže nastane příliš vysoké zesítení, karboxyalkylovaný polysacharid může podobně mít relativně nízkou počáteční hodnotu absorbance pod zatížením v důsledku neschopnosti karboxyalkylovaného polysacharidu absorbovat kapalinu.

- 15 Odborník v oboru uznává, že přítomnost zesítení vytvářená esterifikací nebo amidací se může stanovit různými analytickými technikami. Například k ověření přítomnosti esterových a amidových síťujících vazeb se může použít infračervená spektroskopie a nukleární magnetická rezonance.

- Podle jiného znaku se tento vynález týká karboxyalkylovaného polysacharidu, který bobtná ve vodě a je nerozpustný ve vodě, a který je vyznačen tím, že má zesítení vytvořené esterifikací nebo amidací. Takový karboxyalkylovaný polysacharid se účelně připravuje způsoby popsanými výše. Nicméně popsané způsoby nejsou zamýšleny jako výlučné způsoby, kterými se takové karboxyalkylované polysacharidy mohou připravit.

Testovací metody

25

Absorbance pod zatížením

- Absorbance pod zatížením (AUL) je test, kterým se měří schopnost absorpčního materiálu absorbovat kapalinu (jako je hmotnostně 0,9% roztok chloridu sodného v destilované vodě), zatím co se aplikuje zátěž nebo omezující síla.

- V souvislosti s obe. 1 bude popsáno zařízení a způsob stanovení absorbance pod zatížením. Je znázorněn perspektivní pohled na zařízení v poloze během testu. Na obrázku je uveden laboratorní zvedák 1, který je opatřen otočným knoflíkem 2 upravitelným pro zvyšování nebo snižování plošiny 3. Laboratorní stojan 4 nese pružinu 5 připojenou k upravenému snímači 6 měření tloušťky. Pružina 5 prochází krytem 7 snímače, který je připojen k laboratornímu stojanu na tuho. Vzorkovací kalíšek 8 z plastické hmoty, který obsahuje vzorek superabsorbentového materiálu určeného k testování, má dno propustné pro kapalinu a spočívá v Petriho misce 9, která obsahuje roztok chloridu sodného určeného k absorbování. Závaží 10 spočívá na horní části prostorového disku (není znázorněn), umístěného na horní části vzorku superabsorbentového materiálu (není znázorněn).

- Vzorkovací kalíšek 8 sestává z válečku z plastické hmoty, který má vnitřní průměr 254 mm a vnější průměr 318 mm. Spodek vzorkovacího kalíšku 8 je vytvořen přilnutým kovovým sítím o velikosti ok 132 mm a má otvory 150 μ m na konci válečku, dosažené zahříváním sítě nad teplotu tání plastické hmoty a přitlačením válečku z plastické hmoty proti horkému sítu, aby se plastická hmota roztavila a síto se připojilo k válečku z plastické hmoty.

- Upraveným snímačem 6 měření tloušťky, použitým k měření expanze vzorku, zatímco se absorbuje roztok chloridu sodného, je indikátor Mitutoyo Digimatic Indicator, IDC Series 543, Model 543-180, který měří v rozmezí od 0 do 127 mm s přesností 0,00127 mm (výrobce Mitutoyo Corporation, 31-19, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokio 108, Japonsko). Při dodávce od firmy Mitutoyo Corporation, snímač měření tloušťky obsahuje pružinu připojenou ke snímači s krytem měřidla. Tato pružina se odstraní, aby se dosáhlo volně padajícího snímače, který vyvine sílu působící směrem dolů, odpovídající přibližně 27 g. Kromě toho se také odstraní

kalíšek na horní části snímače, umístěný na horní části krytu měřidla, aby se umožnilo připojení snímače k závěsné pružině 5 (dostupné od McMaster-Carr Supply Co., Chicago, Illinois, tamtéž č. 9640K41), sloužící k ubírání nebo přidávání síly působící směrem dolů na vzorek, vyjádřené hmotností přibližně $1 \pm 0,5$ g. Drátěný háček může být přilepen k horní části snímače pro vytvoření spoje k závěsné pružině. Dolní část snímače je také opatřena prodlouženou jehlou (Mitutoyo Corporation, díl č. 131279), která umožňuje, aby se snímač zavedl do vzorkovacího kalíšku.

Při provádění testu se vzorek absorpčního materiálu o hmotnosti 0,160 g, který byl prosát na částice o velikosti od 300 do 600 μm , umístí do vzorkovacího kalíšku. Vzorek se potom pokryje prostorovým diskem z plastické hmoty o hmotnosti 4,4 g, který má slabě menší průměr než odpovídá vnitřnímu průměru vzorkovacího kalíšku a slouží k ochraně vzorku před jeho poškozením během testu. Závaží 100 g se potom umístí na horní část prostorového disku, přičemž se aplikuje zátěž přibližně $21,1 \text{ g/cm}^2$. Vzorkovací kalíšek se umístí do Petriho misky na plošinu a laboratorní zvedák se zvedá až dojde k jeho kontaktu s hrotem snímače. Snímač maření tloušťky se potom vynuluje. Do Petriho misky o průměru 50 až 100 mm se přidá dostatečné množství roztoku chloridu sodného, aby se zahájil test. Snímačem se měří vzdálenost závaží, která se zvyšuje expandujícím vzorkem, jak absorbuje roztok chloridu sodného. Tato vzdálenost násobená plochou průřezu uvnitř vzorkovacího kalíšku je měřítkem expandovaného objemu vzorku v důsledku absorpce. Výpočtem podílu hustoty roztoku chloridu sodného a hmotnosti vzorku se snadno vypočítá množství absorbovaného roztoku chloridu sodného. Hmotnost absorbovaného roztoku chloridu sodného po přibližně 60 minutách je hodnotou absorpce pod zatížením, vyjádřenou jako gramy roztoku chloridu sodného absorbovaného na gram absorbentu. Pokud je to žádoucí, odčítané hodnoty ze snímače měření tloušťky se mohou nepřetržitě zavádět do počítače (Mitutoyo Digimatic Miniprocessor DP-2 DX), aby se provedly výpočty a určila se přesná hodnota absorpce pod zatížením. Jako křížová kontrola se může také stanovit hodnota absorpce pod zatížením tím, že se určí rozdíly hmotnosti vzorkovacího kalíšku před testem a po testu, přičemž hmotnostní rozdíl odpovídá množství roztoku absorbovaného vzorkem.

30

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

35

Opatří se dva druhy natriumkarboxymethylcelulózy (CMC), které jsou komerčně dostupné od firmy Aqualon Company pod obchodním označením AQUALON^(R) Cellulose Gum CMC-7HCF nebo CMC-9H4F. CMC-7HCF má průměrný stupeň substituce přibližně 0,7 a viskozitu 1% vodného roztoku za teploty 25 °C přibližně 1000 až 2800 mPa.s. CMC-9H4F má průměrný stupeň substituce přibližně 0,9 a viskozitu 1% vodného roztoku za teploty 25 °C přibližně 2500 až 6000 mPa.s. Každá z karboxymethylcelulóz se jednotlivě rozpustí v destilované vodě za vzniku roztoku, který obsahuje 2 % hmotnostní karboxymethylcelulózy, vztaheno na celkovou hmotnost roztoku. Zesíťující prostředek se rozpustí ve vodě za vzniku roztoku, který obsahuje 0,5 % hmotnostního zesíťujícího prostředku, vztaheno na celkovou hmotnost roztoku. Používaným zesíťujícím prostředkem je chitosan-glutamát, komerčně dostupný od firmy Protan Biopolymer A/S, Norsko, pod ochrannou známkou Sea Cure G, 1,4-butylen glykol, komerčně dostupný od firmy Aldrich Chemical Company, polyethylenimin (molekulová hmotnost 50 000 až 100 000), komerčně dostupný od firmy Polysciences, Inc., sodná sůl kyseliny hyaluronové, komerčně dostupná od firmy Sigma, želatina typu A, komerčně dostupná od firmy Aldrich Chemical Company pod ochrannou známkou 300 Bloom, a diethylentriamin, komerčně dostupný od firmy Aldrich Chemical Company. Vodný roztok obsahující zesíťující prostředek se potom přidá k jednotlivým vodným roztokům, obsahujícím karboxymethylcelulózu, aby se dostaly různé koncentrace zesíťujícího prostředku ve vztahu k celkové hmotnosti karboxymethylcelulózy přítomné ve vodném roztoku. Výsledná směs obsahující vodu, karboxymethylcelulózu a zesíťující prostředek se potom důkladně promíchá. karboxymethylcelulóza se odstraní z roztoku

55

odpařovacím sušením za teploty 80 °C v běžné vzduchové sušárně Blue M. Po vysušení se získaná karboxymethylcelulóza rozmělní na granule v hnětacím stroji a tepelně zpracuje při měnících se časových intervalech za různých teplot v sušárně. Připraví se různé kombinace karboxymethylcelulózy a zesíťujícího prostředku, s různou koncentrací zesíťujícího prostředku, teplotou tepelného zpracování a dobou tepelného zpracování. Měří se počáteční hodnoty absorpance pod zatížením u různých karboxymethylcelulóz takto připravených. Přesná kombinace karboxymethylcelulózy a zesíťujícího prostředku a její počáteční hodnota absorpance pod zatížením jsou uvedeny v tabulce 1. Podobně se testují na hodnoty absorpance pod zatížením kontrolní vzorky karboxymethylcelulózy MCM-7HCF a CMC-9H4F. Tyto výsledky jsou také uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Vzorek č.	CMC	Zesíťující prostředek	Koncentrace zesíťujícího prostředku	Teplota zpracování (°C)	Doba zpracování (min)	Počáteční AUL hodnota (g/g)
1*	CMC-7HCF	žádný	—	—	—	4,9
2*	CMC-7HCF	žádný	—	150	35	22,3
3*	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	0,3	—	—	7,1
4	CMC-7HCF	glutám chitosanu	0,3	140	60	22,6
5	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	0,3	140	70	29,2
6	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	0,3	140	75	31,8
7	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	0,3	140	90	22,9
8*	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	0,5	—	—	4,8
9	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	0,5	125	60	13,2
10	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	0,5	140	20	14,4
11	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	0,5	140	30	22,2
12	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	0,5	140	35	24,3
13	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	0,5	140	40	21,9
14*	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	1,0	—	—	6,0
15	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	1,0	125	60	15,6
16	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	1,0	125	90	17,6
17	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	1,0	125	110	19,8
18	CMC-7HCF	glutamát chitosanu	1,0	125	120	18,4
19*	CMC-9H4F	žádný	—	—	—	6,5
20*	CMC-9H4F	glutamát chitosanu	0,5	—	—	7,1
21	CMC-9H4F	glutamát chitosanu	0,5	130	80	22,4
22	CMC-9H4F	glutamát chitosanu	0,5	130	90	27,1
23	CMC-9H4F	glutamát chitosanu	0,5	140	30	24,4
24	CMC-9H4F	glutamát chitosanu	0,5	150	30	21,7
25	CMC-7HCF	1,4-butylenglykol	0,5	150	40	19,7
26	CMC-7HCF	1,4-butylenglykol	0,5	150	50	25,5
27	CMC-7HCF	1,4-butylenglykol	0,5	150	60	25,8
28	CMC-7HCF	1,4-butylenglykol	0,5	150	80	22,9
29	CMC-7HCF	1,4-butylenglykol	1,0	150	30	22,2
30	CMC-7HCF	1,4-butylenglykol	1,0	150	50	25,5
31	CMC-7HCF	1,4-butylenglykol	1,0	150	70	25,8
32	CMC-7HCF	1,4-butylenglykol	1,0	150	80	22,9
33	CMC-7HCF	polyethylenimin	1,0	150	10	13,2
34	CMC-7HCF	polyethylenimin	1,0	150	20	17,3
35	CMC-7HCF	polyethylenimin	1,0	150	30	15,7
36	CMC-7HCF	polyethylenimin	2,0	150	20	17,3
37	CMC-7HCF	polyethylenimin	2,0	150	30	21,5
38	CMC-7HCF	polyethylenimin	2,0	150	50	15,7
39*	CMC-7HCF	kyselina hyaluronová	0,5	—	—	6,3
40	CMC-7HCF	kyselina hyaluronová	0,5	150	30	23,0
41	CMC-7HCF	kyselina hyaluronová	0,5	150	40	27,9
42	CMC-7HCF	kyselina hyaluronová	0,5	150	45	28,3
43	CMC-7HCF	kyselina hyaluronová	0,5	150	50	27,9
44	CMC-7HCF	želatina	2,0	125	40	16,3
45	CMC-7HCF	želatina	2,0	125	50	19,7
46	CMC-7HCF	želatina	2,0	125	60	17,8
47	CMC-7HCF	diethylentriamin	2,0	125	60	8,6
48	CMC-7HCF	diethylentriamin	2,0	125	105	17,2

* Není příklad podle tohoto vynálezu.

¹ Hmotnostní procento vztažení na celkovou hmotnost karboxymethylcelulózy.

Jak může být vidět za souvislosti s tabulkou 1, způsob podle tohoto vynálezu významně zvyšuje počáteční hodnotu absorpance pod zatížením výchozích karboxymethylcelulózových materiálů. Všechny použité zesíťující prostředky jsou účinné pro zvýšení počátečních hodnot absorpance pod zatížením. Kromě toho se zdá, že zesíťující prostředky jsou účinné v celém rozsahu koncentrací.

Příklad 2

Vodný roztok chitosan–glutamátu, použitý v příkladu 1, se slabě okyslí. Za účelem ohodnocení účinku pH se použije bazický zesíťující prostředek (diethylentriamin, komerčně dostupný od firmy Aldrich Chemical Company). karboxymethylcelulóza (CMC–7HCF) se opět rozpustí v destilované vodě za vzniku hmotnostně 2% vodného roztoku. Diethylentriamin se rozpustí ve vodě za vzniku hmotnostně 0,5% vodného roztoku. Vodný roztok diethylentriaminu se potom přidá k vodnému roztoku karboxymethylcelulózy, aby se dosáhlo koncentrace diethylentriaminu odpovídající 2,0 % hmotnostním, vztaženo na celkovou hmotnost karboxymethylcelulózy přítomné ve vodném roztoku. Karboxymethylcelulóza se potom dostane odpařovacím sušením a rozmělněním na částice, jak je popsáno v příkladu 1. Srovnávací materiál se připraví rozpouštěním karboxymethylcelulózy (CMC–7HCF) v destilované vodě za vzniku hmotnostně 2% roztoku. K vodnému roztoku karboxymethylcelulózy se potom přidá 0,004 % hmotnostního hydroxidu sodného. Ke srovnání se karboxymethylcelulóza zachytí a rozmělní na částice, jak je popsáno v příkladu 1. Oba vzorky se potom zahřívají při různých teplotách po dobu 30 minut. Výsledné polymery se testují, pro stanovení počáteční hodnoty absorpance pod zatížením. Výsledky testování jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Vzorek č.	Složení	Teplota zpracování (°C)	Doba zpracování (min)	Hodnota AUL (g/g)
49	KMC/diethylentriamin	80	30	6,2
50	KMC/diethylentriamin	110	30	6,2
51	KMC/diethylentriamin	120	30	6,5
52	KMC/diethylentriamin	130	30	7,7
53	KMC/diethylentriamin	140	30	13,1
54	KMC/diethylentriamin	150	30	17,9
55	KMC/diethylentriamin	160	30	15,9
56	KMC/diethylentriamin	170	30	14,0
57*	KMC/hydroxid sodný	80	30	6,1
58*	KMC/hydroxid sodný	110	30	6,0
59*	KMC/hydroxid sodný	120	30	5,6
60*	KMC/hydroxid sodný	130	30	6,0
61*	KMC/hydroxid sodný	140	30	5,9
62*	KMC/hydroxid sodný	150	30	5,3
63*	KMC/hydroxid sodný	160	30	5,4
64*	KMC/hydroxid sodný	180	30	4,3

* Není příklad podle tohoto vynálezu.

Jak může být zřejmé v souvislosti s tabulkou 2, karboxymethylcelulóza bez zesíťujícího prostředku za bazických podmínek neprojevuje žádné zlepšení počátečních hodnot absorpance pod zatížením, dosažené pomocí stupně tepelného zpracování. Naproti tomu karboxymethylcelulóza obsahující bazický zesíťující prostředek, diethylentriamin, se zdá projevovat zlepšení v počáteční hodnotě absorpance pod zatížením, dosahované jako výsledek stupně tepelného zpracování. To se považuje za ukazatel toho, že samozesítní karboxymethylcelulózy neprobíhá snadno při relativně bazických hodnotách pH.

Příklad 3

Jako vzorky č. 65 až 71 se připraví vodné roztoky obsahující 2 % hmotnostní karboxymethylcelulózy (CMC-7HCF). K vodnému roztoku se přidá hydroxid sodný v množství dostačujícím k dosažení hodnoty pH roztoku 9. Žádný zesilující prostředek není přítomn v roztoku. Karboxymethylcelulóza se potom, podle způsobu z příkladu 1, zachytí, rozmělní, tepelně zpracuje při teplotě 150 °C během proměnného času a testuje na hodnotu absorbance pod zatížením.

Jako vzorky č. 72 až 77 se připraví vodné roztoky obsahující 2 % hmotnostní karboxymethylcelulózy (CMC-7HCF). K vodnému roztoku se potom přidá hmotnostně 0,5% roztok chitosan–glutamátu způsobem uvedeným v příkladu 1. Bylo shledáno, že roztok má hodnotu pH přibližně 7,4. Karboxymethylcelulóza se potom, podle způsobu z příkladu 1, zachytí, rozmělní, tepelně zpracuje při teplotě 150 °C během proměnného času a testuje na počáteční hodnotu absorbance pod zatížením.

Vzorky 78 až 103 se připraví stejným způsobem jako vzorky 72 až 77 s tím rozdílem, že se hydroxid sodný přidá k vodnému roztoku obsahujícímu karboxymethylcelulózu a chitosan–glutamát před zachycením. Množství přidaného hydroxidu sodného je dostatečné k tomu, aby se dosáhlo hodnoty pH roztoku 9,2, 10,1 nebo 10,9. Karboxymethylcelulóza se potom, podle způsobu z příkladu 1, zachytí, rozmělní, tepelně zpracuje při teplotě 150 °C během proměnného času a testuje na počáteční hodnotu absorbance pod zatížením.

Výsledky těchto testů (vzorky č. 65 až 103) jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Vzorek č.	Zesilující prostředek	Hodnota pH	Teplota zpracování (°C)	Doba zpracování (min)	Počáteční AUL hodnota (g/g)
65*	žádný	9,0	–	–	4,9
66*	žádný	9,0	150	30	6,9
67*	žádný	9,0	150	50	6,9
68*	žádný	9,0	150	80	6,6
69*	žádný	9,0	150	110	6,5
70*	žádný	9,0	150	150	6,6
71*	žádný	9,0	150	180	6,4
72*	glutamát chitosanu	7,4	–	–	4,8
73	glutamát chitosanu	7,4	150	15	11,1
74	glutamát chitosanu	7,4	150	22	19,6
75	glutamát chitosanu	7,4	150	30	22,4
76	glutamát chitosanu	7,4	150	45	20,2
77	glutamát chitosanu	7,4	150	60	17,8
78*	glutamát chitosanu	9,2	–	–	4,9
79	glutamát chitosanu	9,2	150	15	7,3
80	glutamát chitosanu	9,2	150	30	10,6
81	glutamát chitosanu	9,2	150	45	19,5
82	glutamát chitosanu	9,2	150	60	23,5
83	glutamát chitosanu	9,2	150	70	24,1
84	glutamát chitosanu	9,2	150	80	23,2
85	glutamát chitosanu	9,2	150	120	25,0
86	glutamát chitosanu	9,2	150	150	26,5
87	glutamát chitosanu	9,2	150	180	27,4
88	glutamát chitosanu	9,2	150	240	21,6
89*	glutamát chitosanu	10,1	–	–	4,9
90	glutamát chitosanu	10,1	150	30	7,1
91	glutamát chitosanu	10,1	150	60	8,3
92	glutamát chitosanu	10,1	150	120	16,1
93	glutamát chitosanu	10,1	150	150	19,3
94	glutamát chitosanu	10,1	150	180	21,3
95	glutamát chitosanu	10,1	150	210	20,5
96	glutamát chitosanu	10,1	150	240	23,0
97*	glutamát chitosanu	10,9	–	–	4,9
98	glutamát chitosanu	10,9	150	60	7,2
99	glutamát chitosanu	10,9	150	110	9,6

Tabulka 3 - pokračování

Vzorek č.	Zesíťující prostředek	Hodnota pH	Teplota zpracování (°C)	Doba zpracování (min)	Počáteční AUL hodnota (g/g)
100	glutamát chitosanu	10,9	150	120	12,3
101	glutamát chitosanu	10,9	150	150	13,8
102	glutamát chitosanu	10,9	150	180	15,8
103	glutamát chitosanu	10,9	150	240	19,4

- 5 * Není příklad podle tohoto vynálezu.

Jak může být zřejmé v souvislosti s tabulkou 3, bazická karboxymethylcelulóza, neobsahující žádný zesíťující prostředek (vzorky č. 65 až 71), neprojevuje žádné významné zlepšení počátečních hodnot absorpce pod zatížením, které by byly výsledkem tepelného zpracování. Naproti tomu vzorky č. 72 až 103 projevují zlepšení počátečních hodnot absorpce pod zatížením. Je zřejmé, že při nižších hodnotách pH doba vyžadovaná pro tepelné zpracování k optimalizaci počátečních hodnot absorpce pod zatížením je kratší než při vyšších hodnotách pH.

15

Příklad 4

Opatří se karboxymethylcelulóza, která je komerčně dostupná od firmy Aqualon Company pod ochrannou známkou AQUALON^(R) Cellulose Gum CMC-7HCF. Tato karboxymethylcelulóza má relativně nízkou molekulovou hmotnost a projevuje viskozitu v 2% vodném roztoku za teploty 25 °C přibližně 25 až 50 mPa.s. Vzorek č. 104 (srovnávací) se připraví jako vodný roztok, který obsahuje 2 % hmotnostní karboxymethylcelulózy (CMC-7L). Karboxymethylcelulóza se odstraní a vysuší jak je popsáno v příkladu 1. Bylo zjištěno, že tento materiál má počáteční hodnotu absorpce pod zatížením 2,1. Vzorek č. 105 (srovnávací) se připraví stejným způsobem jako vzorek č. 104 s tím rozdílem, že po zachycení se tento materiál rozmělní a tepelně zpracovává za teploty 170 °C po dobu 160 minut. Bylo zjištěno, že výsledný materiál má počáteční hodnotu absorpce pod zatížením 8,6. Žádný z těchto materiálů neobsahuje zesíťující prostředek.

Vzorek č. 106 se připraví jako vodný roztok, který obsahuje 2 % hmotnostní karboxymethylcelulózy (CMC-7L). K vodnému roztoku se přidá 1 % hmotnostní chitosan-glutamátu způsobem uvedeným v příkladu 1. Karboxymethylcelulóza se potom zachytí a rozmělní jako v příkladu 1. Výsledný materiál se potom tepelně zpracovává za teploty 170 °C po dobu 2 hodin. Bylo zjištěno, že výsledný materiál má počáteční hodnotu absorpce pod zatížením přibližně 14,7.

35

Z výše uvedených údajů je zřejmé, že přítomnost chitosan-glutamátu jako zesíťujícího prostředku zlepšuje počáteční hodnotu absorpce pod zatížením u karboxymethylcelulózy s nízkou molekulovou hmotností v porovnání s materiály, které nebyly tepelně zpracovány a materiály tepelně zpracovanými, které neobsahují zesíťující prostředek.

40

Příklad 5

Ke srovnání charakteristik stárnutí absorpčního materiálu podle tohoto vynálezu a srovnávacího absorpčního materiálu, se připraví tyto vzorky:

45

Vzorek č. 107 se připraví podobně jako vzorek č. 2.

Vzorek č. 108 se připraví podobně jako vzorky č. 25 až 28 s tím rozdílem, že se materiál zahřívá na teplotu 150 °C po dobu 70 minut.

50

Vzorek č. 109 se připraví obdobně jako vzorek č. 42. Dosáhne se rozdílné počáteční hodnoty absorpance pod zatížením.

5 Vzorek č. 110 se připraví podobně jako vzorek č. 24 s tím rozdílem, že se materiál zahřívá po dobu 20 minut.

Vzorek 111 se připraví podle způsobu z příkladu 1 za použití ethylenglykolu jako zesíťujícího prostředku. materiál se tepelně zpracuje za teploty 170 °C během 30 minut.

10 Vzorky č. 107 a 111 se umístí do prostředí s řízenou teplotou a vlhkostí. Teplota se udržuje na 24 °C a vlhkost se udržuje na hodnotě odpovídající 30% relativní vlhkosti. Vzorky se testují na hodnotu absorpance pod zatížením v různých okamžicích během studie stárnutí trvající 60 dnů. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4. Výraz „retence AUL“ slouží k označení 60–denní absorpance pod zatížením, uváděné jako procento z absorpance pod zatížením hodnoty dne 0. To
15 tedy znamená, že hodnota absorpance pod zatížením v 60. den je vydělena hodnotou absorpance pod zatížením v den 0 a výsledek je vynásoben 100.

20 Tabulka 4

Vzorek č.	Hodnota absorpance pod zatížením (g/g)							Retence AUL
	0 dnů	4 dnů	8 dnů	12 dnů	26 dnů	50 dnů	60 dnů	
107*	22,3	17,0	14,2	17,7	12,1	7,6	7,7	34,5
108	25,9	20,9	22,5	22,4	20,9	20,9	21,5	83,1
109	24,5	22,7	21,8	21,8	19,3	18,1	18,8	76,7
110	21,8	20,4	20,9	19,7	17,0	15,1	16,2	74,3
111	21,5	20,1	17,9	18,5	16,3	16,1	15,8	73,5

* Není příklad podle tohoto vynálezu.

25 Jak může být zřejmé v souvislosti s tabulkou 4, i když samotné tepelné zpracování může v nepřítomnosti zesíťujícího činidla poskytnout přijatelnou počáteční hodnotu absorpance pod zatížením, 60–denní retence absorpance pod zatížením (AUL) činí pouze 34,5 % (vzorek č. 107). Přítomnost zesíťujícího prostředku podle tohoto vynálezu poskytuje zlepšenou retenci absorpance pod zatížením po 60 dnech (vzorky č. 108 až 111).

30 Příklad 6

Polyvalentní kovové ionty se hodnotí pro použití jako zesíťující prostředek. Karboxymethylcelulóza se rozpustí v destilované vodě za vzniku roztoků, které obsahují 2 % hmotnostní
35 karboxymethylcelulózy, vztaženo na celkovou hmotnost roztoku. Zesíťující prostředek s kovovým iontem se rozpustí ve vodě za vzniku roztoku. vodný roztok obsahující zesíťující prostředek s kovovým iontem se potom přidá k jednotlivým vodným roztokům obsahujícím karboxymethylcelulózu, aby se dostaly různé koncentrace zesíťujícího prostředku, vztaženo na celkovou
40 hmotnost karboxymethylcelulózy přítomné ve vodném roztoku. Výsledné směsi obsahují vodu, karboxymethylcelulózu a zesíťující prostředek se potom důkladně smíchají. Karboxymethylcelulóza se dostane z roztoku odpařovacím sušením za teploty od přibližně 30 do zhruba 50 °C. Po vysušení se získaná karboxymethylcelulóza rozeleme a sítuje na granule 300 až 600 µm. Granule se potom tepelně zpracují při různých časech a teplotách v sušárně. Provádějí se různé kombinace karboxymethylcelulózy, zesíťovacího prostředku s kovovým iontem, koncentrace
45 zesíťujícího prostředku, teploty tepelného zpracování a časy tepelného zpracování. Měří se počáteční hodnoty absorpance pod zatížením, stejně jako charakteristiky stárnutí u různých karboxymethylcelulóz takto připravených. Pro testování charakteristik stárnutí se používá podmínek okolí, tedy teploty zhruba 23 °C a relativní vlhkosti mezi přibližně 30 a zhruba 60 %.

Přesná kombinace karboxymethylcelulózy a zesítujícího prostředku a jejich hodnoty absorbance pod zatížením jsou uvedeny v tabulce 5. Podobně kontrolní vzorky karboxymethylcelulózy se testují na hodnoty absorbance pod zatížením. Tyto výsledky jsou taktéž uvedeny v tabulce 5.

5

Tabulka 5

Vzorek č.	CMC	Zesítující prostředek	Koncentrace zesítujícího prostředku ¹	Teplota zpracování (°C)	Doba zpracování (min)	Hodnota AUL (g/g) dny	
112*	CMC-7H4F	—	—	—	—	7,1	—
113*	CMC-7H4F	—	—	140	90	22,7	10,4
114	CMC-7H4F	AlCl ₃	0,5	—	—	19,0	19,2
115	CMC-7H4F	AlCl ₃	0,5	110	90	24,1	20,4
116	CMC-7H4F	FeCl ₃	0,6	—	—	8,7	—
117	CMC-7H4F	FeCl ₃	0,6	115	25	22,4	14,7
118	CMC-7H4F	Ce(NH ₄) ₄ (SO ₄) ₄ · 2H ₂ O	1,78	—	—	8,7	—
119	CMC-7H4F	Ce(NH ₄) ₄ (SO ₄) ₄ · 2H ₂ O	1,78	115	25	21,3	15,8
120*	CMC-7H4F	ZnCl ₂	0,77	—	—	7,0	—
121*	CMC-7H4F	ZnCl ₂	0,77	130	120	23,5	10,3
122*	CMC-7H4F	CaCl ₂	0,63	—	—	7,5	—
123*	CMC-7H4F	CaCl ₂	0,63	130	120	23,5	8,5
124*	CMC-7H4F	MgCl ₂	0,53	—	—	7,6	—
125*	CMC-7H4F	MgCl ₂	0,53	130	120	23,3	8,2

* Není příklad podle tohoto vynálezu.

¹ Procento hmotnostní vztažené na celkovou hmotnost karboxymethylcelulózy.

10

Vzorek č. 126 se připraví podobně jako vzorek č. 114 a umístí do prostředí se řízenou teplotou a vlhkostí. Teplota se udržuje přibližně 23 °C a udržuje se i vlhkost, v úrovni odpovídající přibližně 100% relativní vlhkosti. Vzorky se testují na hodnotu absorbance pod zatížením v různých okamžicích pomocí studie stárnutí. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

15

Tabulka 6

Vzorek č.	Hodnota absorbance pod zatížením (g/g)				
	0 dnů	10 dnů	20 dnů	30 dnů	40 dnů
126	19,0	15,6	16,6	16,4	15,3

20

Karboxymethylcelulóza (Aqualon CMC-7H4F) se rozpustí v destilované vodě na hmotnostně 2% roztok a míchá za použití průmyslového mixéru Hobart, jehož obrátky v prostředí mají nízkou rychlost. K roztokům se přidá různé množství uhličitane zirkoničitého amonného (AZC). Roztoky se suší za teploty 50 °C přes noc v běžné sušárně. Po rozemletí a prosetí se vzorky testují na hodnoty absorbance pod zatížením, přičemž čas po tepelném zpracování je 0 minut.

25

K dodatkovému zesílení vzorků se použije dodatečného tepelného zpracování (vytvrzování) za teploty 110 °C po časové období o různé délce. Vzorky se znovu testují na hodnoty absorbance pod zatížením. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 7.

30

Tabulka 7

Vzorek č.	AZC/KMC hmotn. poměr	Čas vytvrzování (min)										
		0	10	20	30	40	50	60	80	100	160	200
127*	0/100	6,5	—	—	6,7	—	—	6,5	—	6,6	—	6,9
128*	0,5/100	9,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
129*	1/100	13,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
130	2/100	20,5	20,1	20,6	20,8	20,6	—	20,8	21,0	21,2	19,2	17,5
131	3/100	23,0	—	21,6	24,1	—	21,4	—	19,0	—	17,6	—
132	4/100	21,4	—	18,1	18,7	—	17,3	—	16,3	—	13,6	—

* Není příklad podle tohoto vynálezu.

- Karboxymethylcelulóza (Aqualon CMC-7H4F) se rozpustí v destilované vodě na hmotnostně 2% roztok a míchá za použití průmyslového mixéru Hobart, jehož obrátky v prostředí mají nízkou rychlost. K roztokům pro vzorky č. 133 až 141 se přidají 3 % hmotnostní uhličitanu zirkoničito amonného, vztaženo na hmotnost karboxymethylcelulózy. K vzorku č. 142 se přidá 1 % hmotnostní uhličitanu zirkoničito-amonného, vztaženo na hmotnost karboxymethylcelulózy. vzorek č. 133 se suší za teploty 50 °C po dobu 2 dnů v obvyklé sušárně. Vzorky č. 134 a 135 se suší za teploty 50 °C po dobu 4 dnů v obvyklé sušárně. Vzorky č. 136 až 141 se suší za teploty 80 °C po dobu 4 dnů v obvyklé sušárně. Vzorek č. 142 se suší za teploty 80 °C po dobu 2 dnů v obvyklé sušárně a potom se dodatečně tepelně zpracuje během 20 minut za teploty 80 °C. Po rozemletí a prosetí se vzorky umístí do prostředí s řízenou teplotou a vlhkostí. Teplota se udržuje přibližně 23 °C a udržuje se i vlhkost, na hodnotě odpovídající přibližně 100% relativní vlhkosti. Vzorky se testují na hodnotu absorpance pod zatížením v různých okamžicích pomocí studie stárnutí. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8

Vzorek č.	Hodnota absorpance pod zatížením (g/g)						
	0 dnů	9 dnů	10 dnů	11 dnů	13 dnů	20 dnů	22 dnů
133	19,9	—	—	16,7	—	17,6	—
134	20,8	—	—	—	18,2	—	19,9
135	15,6	—	—	—	17,7	—	18,5
136	21,0	—	20,3	—	—	19,9	—
137	20,8	—	19,8	—	—	19,7	—
138	21,4	—	—	—	18,5	—	16,8
139	19,7	—	—	—	18,1	—	19,3
140	18,4	—	—	—	18,4	—	19,1
141	18,4	—	—	—	18,3	—	19,4
142	20,1	16,8	—	—	—	17,1	—

- Karboxymethylcelulóza se rozpustí v destilované vodě na hmotnostně 2% roztok a míchá za použití průmyslového mixéru Hobart, jehož obrátky v prostředí mají nízkou rychlost. Přitom se použije karboxymethylcelulóza připravená z technické celulózy, která se vyrobila za použití Kraftova procesu z tvrdého dřeva northern hardwood, přičemž při kaustickém zpracování po bělení se použilo hydroxidu sodného. Uvedená technická celulóza má viskozitu přibližně 430 mPa.s a stupeň polymerace (číselný průměr) odpovídá přibližně 2023. Použitá karboxymethylcelulóza má stupeň substituce v rozmezí od přibližně 0,7 do zhruba 0,9. K roztokům se přidá chlorid železitý (0,6 % hmotnostního, vztaženo na hmotnost karboxymethylcelulózy). Roztoky se suší za teploty 80 °C přes noc v běžné sušárně. Pro rozemletí a prosetí se vzorky testují na hodnoty absorpance pod zatížením. K dodatkovému zesílení vzorků se použije dodatečné tepelné zpracování za teploty 140 °C po dobu o různé délce. Vzorky se znovu testují na hodnoty absorpance pod zatížením. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9

Vzorek č.	Hodnota absorpance pod zatížením (g/g)							
	0 min	5 min	10 min	20 min	25 min	30 min	40 min	50 min
143	10,6	12,4	19,9	21,5	23,1	20,2	18,9	17,4

Vzorek č. 144 představuje materiál z tabulky 9, kde karboxymethylcelulóza je dodatečně tepelně zpracována za teploty 140 °C během 25 minut. Vzorek č. 145 představuje materiál z tabulky 9,

kde karboxymethylcelulóza je dodatečně tepelně zpracována za teploty 140 °C během 30 minut. Tyto vzorky se umístí do prostředí s řízenou teplotou a vlhkostí. Teplota se udržuje přibližně 23 °C a udržuje se i vlhkost, na hodnotě odpovídající přibližně 100% relativní vlhkosti. Vzorky se testují na hodnotu absorpance pod zatížením v různých okamžicích pomocí studie dvacetidenního stárnutí. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10

Vzorek č.	Hodnota absorpance pod zatížením (g/g)			Retence AUL
	0 dnů	10 dnů	20 dnů	
144	23,1	19,7	17,3	75 %
145	20,2	20,5	19,8	98 %

Karboxymethylcelulóza se rozpustí v destilované vodě na hmotnostně 2% roztok a míchá za použití průmyslového mixéru Hobart, jehož obrátky v prostředí mají nízkou rychlost. Vzorky č. 146 a 148 jako karboxymethylcelulózu používají Aqualon CMC-7H4F. Vzorek č. 147 používá karboxymethylcelulózu podobnou karboxymethylcelulóze připravené pro další zpracování k přípravě vzorku použitého v tabulce 9. K roztokům se přidá různé množství síranu ceritého. Roztoky se suší za teploty 80 °C přes noc v obvyklé sušárně. Po rozmělnění a prosetí se vzorky testují na hodnoty absorpance pod zatížením. K dodatkovému zesíťování vzorků se použije dodatečně zpracování za teploty 140 °C po různou délku časového období. Vzorky se znovu testují na hodnoty absorpance pod zatížením. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11

Vzorek č.	Hmotnostní poměr KCM/Ce ₂ (SO ₄) ₃	Počáteční hodnota AUL (g/g) při různých dobách vytvrzování (min)									
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
146	100/1	–	11,7	18,7	22,7	23,2	22,3	21,7	–	16,4	17,3
147	100/2	14,1	22,7	24,0	25,2	22,5	23,3	22,1	20,5	–	–
148	100/2	–	9,95	18,5	20,6	21,0	18,2	18,5	–	15,8	14,9

Vzorek č. 149 představuje materiál z tabulky 11 s obsahem karboxymethylcelulózy a síranu ceritého v hmotnostním poměru 100:1, ve kterém karboxymethylcelulóza je dodatečně tepelně zpracována za teploty 140 °C během 60 minut. Tento vzorek se umístí do řízeného prostředí s podmínkou okolí, teplotou přibližně 23 °C a relativní vlhkostí zhruba 60 %. Vzorek se testuje na hodnotu absorpance pod zatížením v různých okamžicích během studie stárnutí, která trvá 11 měsíců. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12

Vzorek č.	Hodnota absorpance pod zatížením (g/g)		
	0 dnů	3 měsíce	11 měsíců
149	21,7	22,0	18,5

Vzorek č. 150 tvoří karboxymethylcelulóza, Aqualon CMC-7H4F, bez přidaného zesíťujícího prostředku. Vzorek č. 151 představuje materiál z tabulky 11, kde hmotnostní poměr karboxymethylcelulózy a síranu ceritého je 100:1 a kde karboxymethylcelulóza byla dodatečně zpracována za teploty 140 °C během 50 minut. Vzorek č. 152 představuje materiál z tabulky 11, kde hmotnostní poměr karboxymethylcelulózy a síranu ceritého je 100:1 a kde karboxymethylcelulóza je dodatečně zpracována za teploty 140 °C během 100 min. Tyto vzorky se umístí do prostředí s řízenou teplotou a vlhkostí. Teplota se udržuje na přibližně 23 °C a vlhkost se udržuje

v úrovni relativní vlhkosti zhruba 100 %. Vzorke se testují na hodnotu absorbance pod zatížením v různých okamžicích během studie stárnutí. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 13.

5 Tabulka 13

Vzorek č.	Hodnota absorbance pod zatížením (g/g)		
	0 dnů	10 dnů	11 dnů
150*	20,9	9,8	—
151	22,3	—	11,1
152	17,3	—	16,9

* Není příklad podle tohoto vynálezu.

10

Příklad 7

Karboxymethylcelulóza (Aqualon CMC-7H4F) se rozpustí v destilované vodě na hmotnostně 3% roztoky a míchá za použití průmyslového hnětacího stroje Waring, jehož obrátky k prostředí mají nízkou rychlost. K roztokům se přidá různé množství kyselin, ve vztahu k hmotnosti karboxymethylcelulózy. Roztok se rozprostře na mísách povlečených teflonem a suší za teploty 75 °C přes noc v běžné sušárně. Po rozemletí a prosetí se vzorky testují na hodnoty absorbance pod zatížením. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 14.

20

Tabulka 14

Vzorek č.	Přísada	Počáteční		
		% hmotn.	% mol.	AUL (g/g)
153*	žádná	0	0	8,4
154	kyselina glykolová	1	2,87	8,3
155	kyselina glykolová	2,5	7,16	19,0
156	kyselina glykolová	5,0	14,32	14,2
157	kyselina octová	1,97	7,16	10,7
158	kyselina octová	3,94	14,32	16,7
159	kyselina octová	5,91	21,48	17,0
160	kyselina monochloroctová	0,6	1,38	19,7
161	kyselina monochloroctová	1,2	2,76	15,1
162	kyselina monochloroctová	3,1	7,16	8,7
163	chloroctan sodný	0,5	0,93	15,1
164	chloroctan sodný	1,0	1,87	15,4
165	chloroctan sodný	2,0	3,74	11,4
166	kyselina chlorovodíková	0,48	2,87	8,8
167	kyselina chlorovodíková	0,96	5,74	14,6
168	kyselina chlorovodíková	1,34	8,61	17,5
169	kyselina chlorovodíková	2,4	14,32	10,4

* Není příklad podle tohoto vynálezu

25

Další vzorky, používající kyselinu monochloroctovou (MCAA) jako zesíťující prostředek, se připraví za použití podobného způsobu, jako se použil pro přípravu vzorků uvedených v tabulce 14. Tyto vzorky se umístí do prostředí s řízenou teplotou a vlhkostí. Pro vzorky č. 170 a 171 se udržuje teplota přibližně 23 °C a vlhkost, která odpovídá relativní vlhkosti zhruba 100 %. Pro vzorky č. 172 a 173 se udržuje teplota přibližně 43 °C a vlhkost, která odpovídá relativní vlhkosti zhruba 80 %. Pro vzorky č. 174 a 175 se udržuje teplota přibližně 23 °C

30

a vlhkost, která odpovídá podmínkám okolí, tedy relativní vlhkostí zhruba od 30 do přibližně 60 %. Vzorky se testují na hodnotu absorbance pod zatížením při tlaku 2,01 kPa v různých okamžicích během studie stárnutí. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 15.

5

Tabulka 15

Vzorek č.	Hmotnostní poměr MCAA/KMC	Hodnota absorbance pod zatížením (g/g)					
		0 dnů	7 dnů	14 dnů	33 dnů	60 dnů	108 dnů
170	0,6/100	18,8	16,9	16,75	14,0	9,25	–
171	1,2/100	13,6	13,3	14,63	14,19	–	–
172	0,6/100	18,8	–	–	16,0	15,6	–
173	1,2/100	13,6	–	–	10,5	9,1	–
174	0,6/100	18,8	–	–	–	–	17,0
175	1,2/100	13,6	–	–	–	–	11,4

Kyselina octová v různém množství se vnese do vody, aby se dosáhlo požadované hodnoty pH. Karboxymethylcelulóza (Aqualon CMC-7H4F) se rozpustí v okyselené vodě na roztoky, které obsahují 3 % hmotnostní karboxymethylcelulózy, a míchá za použití průmyslového hnětacího stroje Waring, jehož obrátky v prostředí mají nízkou rychlost. Poté co se karboxymethylcelulóza rozpustí v okyselené vodě, změří se hodnota pH směsi. Tyto hodnoty pH jsou uvedeny v tabulce 16. Roztoky se rozprostřou na mísách povlečených teflonem, suší za teploty 40 °C přes noc v běžné sušárně a potom se rozemelou a prosijí. K dodatkovému zesílení vzorků se použije dodatečné zpracování teplem při různých teplotách a různých délkách času. Tyto vzorky se umístí do prostředí s řízenou teplotou a vlhkostí. Pro vzorky č. 176 až 180 se jako karboxymethylcelulóza použije Aqualon CMC-7H4F, podmínky tepelného zpracování představuje teplota 140 °C po dobu 90 minut a podmínky stárnutí jsou takové, že se udržuje teplota přibližně 23 °C a vlhkost odpovídající stavu okolí, mezi přibližně 30 a zhruba 60 % relativní vlhkosti. Pro vzorky č. 181 a 182 se jako karboxymethylcelulóza použije Aqualon CMC-7H4F, podmínky tepelného zpracování představuje teplota 100 °C po dobu 120 minut pro vzorek č. 181 a teplota 150 °C po dobu 35 minut pro vzorek č. 182. Použité podmínky stárnutí jsou takové, že se udržuje teplota přibližně 23 °C a vlhkost odpovídající stavu okolí, mezi přibližně 30 a zhruba 60 % relativní vlhkosti.

Tabulka 16

Vzorek č.	Hodnota pH	Hodnota absorbance pod zatížením (g/g)								
		0 dnů	15 dnů	30 dnů	45 dnů	60 dnů	90 dnů	120 dnů	150 dnů	240 dnů
176	6,8	14,2	–	14,2	14,4	14,4	–	–	16,4	–
177	6,9	16,1	–	16,3	16,5	17,1	–	–	18,1	–
178	7,2	18,1	–	17,9	18,1	17,3	–	–	16,1	–
179	7,4	19,7	–	19,4	19,0	18,2	–	–	15,6	–
180	7,6	21,3	–	19,0	18,9	17,4	–	–	9,5	–
181	6,0	22,1	–	21,3	–	19,8	19,0	16,8	–	15,7
182	7,6	22,3	16,5	11,8	7,6	7,7	6,8	–	–	–

30

Příklad 8

Karboxymethylcelulóza (Aqualon CMC-7H4F) se rozpustí v destilované vodě na hmotnostně 2% roztoky a míchá za použití průmyslového mixéru Hobart, jehož obrátky v prostředí mají nízkou rychlost. K roztokům se přidá různé množství aminokyseliny, kyseliny aspargové (AA). Roztok se suší za teploty 80 °C přes noc v běžné sušárně. Po rozemletí a prosetí se vzorky testují na hodnoty absorbance pod zatížením za tlaku 2,1 kPa. K dodatkovému zesílení vzorků se použije dodatečné tepelné zpracování za teploty 140 °C po časové období o různé délce. Vzorky se znovu testují na hodnoty absorbance pod zatížením za tlaku 2,1 kPa. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 17.

40

Tabulka 17

Vzorek č.	Hmotnostní poměr AA:CMC	Hodnota AUL při různých dobách vytvrzování						
		0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
183*	0:100	7,6	—	24,0	—	24,7	—	24,6
184	0,5:100	9,84	8,34	14,21	18,89	19,11	18,10	18,44
185	1:100	8,40	13,30	20,2	17,73	15,58	14,58	14,05
186	1,5:100	9,36	12,47	16,28	16,39	16,23	15,29	13,53
187	2,5:100	18,21	13,09	9,54	—	—	—	—

5 * Není příklad podle tohoto vynálezu.

Vzorek č. 188 představuje materiál z tabulky 17, ve kterém je hmotnostní poměr kyseliny asparagové ke karboxymethylcelulóze 2,5:100 a kde karboxymethylcelulóza se dodatečně tepelně zpracuje za teploty 110 °C během různého časového období. Vzorky se testují po tepelném zpracování na hodnotu absorpance pod zatížením za tlaku 2,1 kPa. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 18.

Tabulka 18

Vzorek č.	Hodnota AUL (g/g) při různých dobách vytvrzování						
	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
188	18,21	18,09	18,43	18,15	17,90	16,84	16,22

Vzorek č. 189 představuje materiál z tabulky 18, ve kterém karboxymethylcelulóza je dodatečně tepelně zpracována za teploty 110 °C během 10 minut. Vzorek č. 190 tvoří materiál z tabulky 18, ve kterém je karboxymethylcelulóza dodatečně tepelně zpracována za teploty 110 °C během 15 minut. Vzorek č. 191 představuje materiál z tabulky 18, ve kterém je karboxymethylcelulóza dodatečně tepelně zpracována za teploty 110 °C během 20 minut. Vzorek č. 192 představuje kontrolní materiál, ve kterém ke karboxymethylcelulóze není přidána kyselina asparagová a kde karboxymethylcelulóza je dodatečně tepelně zpracována za teploty 140 °C během 30 minut. Tyto vzorky se umístí do prostředí s řízenou teplotou a vlhkostí. Teplota se udržuje na přibližně 23 °C, vlhkost se udržuje v úrovni relativní vlhkosti zhruba 100 %. Vzorky se testují na hodnotu absorpance pod zatížením za tlaku 2,1 kPa v různých okamžicích během studie stárnutí. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 19.

Tabulka 19

Vzorek č.	Hodnota absorpance pod zatížením (g/g)		
	0 dnů	5 dnů	12 dnů
189	18,43	—	15,51
190	18,15	—	16,20
191	17,90	—	15,21
192*	24,4	12,0	—

* Není příklad podle tohoto vynálezu.

35

Příklad 9

Karboxymethylcelulóza (Aqualon CMC-7H4F) se rozpustí v destilované vodě na hmotnostně 2% roztoky a míchá za použití mixéru z nerezavějící oceli, vybaveného míchadlem. K roztokům se přidávají různá množství kyseliny citronové (CA) jako zesíťujícího prostředku a fosforanu sodného (SHP) jako katalyzátoru zesíťení. Roztoky se dobře míchají za teploty 25 °C, poté nalijí

na mísy vyložené teflonem a suší za teploty 95 °C po dobu 16 hodin v běžné sušárně. Po rozemletí a prosetí na velikost frakce od 300 do 600 µm, se vzorky testují na hodnoty absorpance pod zatížením za tlaku 2,1 kPa. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 20.

5

Tabulka 20

Vzorek č.	Hmotnostní poměr CA:SHP:CMC	Hodnota (g/g)
193*	0:0:100	6,9
194	0,3:0,15:100	18,5
195	0,5:0,25:100	19,1
196	0,6:0,30:100	21,3
197	0,7:0,35:100	17,5
198	0,8:0,40:100	14,6
199	1,0:0,50:100	13,6
200	1,5:0,75:100	12,3
201	0,3:0:100	21,1
202	0,6:0:100	18,3
203	1,0:0:100	16,7

* Není příklad podle tohoto vynálezu.

10

Vzorky č. 196, 197 a 199 se také umístí do prostředí s řízenou teplotou a vlhkostí. Teplota se udržuje na přibližně 25 °C a vlhkost se udržuje v úrovni odpovídající relativní vlhkosti zhruba 100 %. Vzorky se testují na hodnotu absorpance pod zatížením za tlaku 2,1 kPa v různých okamžicích během studie stárnutí. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 21.

15

Tabulka 21

Vzorek č.	Hodnota absorpance pod zatížením (g/g)		
	0 dnů	12 dnů	20 dnů
196	21,3	18,6	18,7
197	17,5	20,1	19,6
199	13,6	15,5	18,6

20

Příklad 10

Obecné schéma způsobu syntézy v suspenzi se použije pro přípravu vzorků karboxymethylcelulózy a celulózy a je obecně popsáno takto:

25

15 g celulózy se ponoří do 400 ml izopropanolu v reakčním kotlíku vybaveném mechanickým míchadlem, přívodem inertního plynu a sodnou k ovládnutí teploty. Poté se k reakční směsi přidá 35 ml vody (obsahující požadované množství alkalické látky). Suspenze se míchá za teploty místnosti (přibližně při 23 °C) po dobu 30 minut, předtím než se přidá příslušné množství kyseliny chloroctové (CAA). Reakce probíhá za teploty 60 °C po dobu 3 hodin. Suspenze se potom filtruje, produkt se dvakrát promyje vždy 400 ml směsí 70 % objemových methanolu a 30 % objemových vody, jednou se promyje 400 ml vody a nechá uschnout. Získání karboxymethylcelulóza se potom disperguje ve vodě, suší za teploty 30 °C a rozele na granule. Frakce s velikostí částic od 300 do 600 µm se zachytí pro testování absorpance. Stupeň substituce (D. S.) karboxymethylcelulóзовých produktů se měří ¹H-NMR spektroskopií. Morfologické znaky disperzí karboxymethylcelulóзовých produktů se zjišťují příčně polarizovanou (cross-polarized) optickou mikroskopií a difrakcí rentgenového záření. Testy stanovení hodnoty absorpance pod zatížením se provádějí za tlaku 2,1 kPa. Testy stárnutí jsou doprovázeny umístěním granulova-

35

ných vzorků do komory nasycené vodní párou (relativní vlhkost 100 %) za teploty místnosti (přibližně 24 °C). V určitých intervalech doby stárnutí se vzorky vyjímají z komory a suší za podmínek okolí po dobu 2 dnů předtím, než se provedou testy absorbance. Nepoužité vzorky se znovu umístí do komory, aby se nechaly dále stárnout.

- 5 Pro dále uvedené vzorky se použijí různé druhy technické celulózy nebo karboxymethylcelulózy, jak jsou uvedeny v tabulkách 22 až 24. Celulózová guma CMC-7H4F firmy Aqualon je uvedena pod označením CMC-7H4F. Technickou celulózu, která je komerčně dostupná od firmy
- 10 ITT Rayonier Corp. pod ochrannou známkou Porosanier-J, je technická celulóza ze sondy dlouhojehlé, která má vnitřní viskozitu přibližně 8,4 dl/g a její obsah α -celulózy je přibližně 98,7 %. Tato technická celulóza se uvádí označením ITT. Technická celulóza komerčně dostupná od firmy Southern Cellulose Produkts, Inc., pod ochrannou známkou Grade 1050, je technická celulóza z krátké bavlny z druhého vyztřování, která má obsah α -celulózy přibližně 99,2 %, a uvádí se pod označením SC. Technická celulóza, vyrobená za použití Kraftova procesu, bez
- 15 studeného kaustického zpracování po bělení, která má viskozitu přibližně 15,3 mPa.s a obsah α -celulózy přibližně 94,6 %, se uvádí pod označením CR#10 se používá pro technickou celulózu, připravenou za použití Kraftova procesu z odštěpků měkkého dřeva southern softwood, při kterém se používá hydroxidu sodného pro studené kaustické zpracování po bělení. Tato technická celulóza má viskozitu přibližně 19,8 mPa.s a stupeň polymerace (číselný průměr)
- 20 přibližně 1477. technická celulóza, připravená za použití Kraftova procesu z měkkého dřeva southern softwood, při kterém se používá hydroxidu sodného pro studené kaustické zpracování po bělení, která má viskozitu přibližně 16,6 mPa.s a stupeň polymerace (číselný průměr) přibližně 1368, se uvádí pod označením CR#11. Technická celulóza, připravená za použití Kraftova procesu z odštěpků osiky, který se používá bez studeného kaustického zpracování po
- 25 bělení, která má viskozitu přibližně 41,2 mPa.s a stupeň polymerace (číselný průměr) přibližně 1997, se uvádí pod označením CR#18. Technická celulóza, použitá pro přípravku vzorku č. 143 v tabulce 9, se uvádí pod označením CR#21.

- 30 Pro porovnání se provede syntéza vzorků karboxymethylcelulózy rozpustné ve vodě. Tabulka 22 uvádí reakční podmínky a hodnoty absorbance připravených vzorků. Vzorky jsou vždy rozpustné v testovacím fyziologickém roztoku a hodnoty absorbance pod zatížením pro vzorky stárnoucí za teploty místnosti (přibližně 24 °C) a při zhruba 100% relativní vlhkosti.

35 Tabulka 22

Vzorek č.	Celulóza	Molární poměr NaOH:CAA	Molární poměr CAA:celulóza	Stupeň substituce	Hodnota AUL (g/g)		
					0 dnů	12 dnů	20 dnů
204*	CMC-7H4F	—	—	0,7–0,8	7,3	7,1	6,5
205	CR#11	2,2:1	0,75:1	0,78	7,1	7,4	8,9
206*	ITT	2,0:1	1,0:1	0,96	6,6	8,6	8,8
207*	ITT	2,2:1	1,0:1	1,0	8,8	7,6	7,1

* Není příklad podle tohoto vynálezu.

- 40 Vzorky se připraví za použití hydroxidu draselného (KOH) jako alkalické sloučeniny. Tabulka 23 uvádí reakční podmínky a hodnoty absorbance připravených vzorků. Vzorky jsou vždy průhledné nebo vláknité, pokud se dispergují ve vodě.

Tabulka 23

Vzorek. č	Celulóza	Molární poměr KOH:CAA	Molární poměr CAA:celulóza	Stupeň substituce	Hodnota AUL (g/g)		
					0 dnů	12 dnů	20 dnů
208	CR#8	2,0:1	2,0:1	0,92	14,5	–	–
209	CR#10	2,0:1	1,0:1	0,76	14,3	–	–
210	CR#10	2,0:1	1,5:1	1,13	14,0	–	–
211	ITT	2,2:1	0,75:1	–	13,3	14,4	14,9
212	ITT	2,2:1	1,0:1	–	17,3	16,9	18,4

- 5 Jak může být zřejmé například při porovnání vzorků č. 207 a 212, použití hydroxidu draselného ve srovnání s hydroxidem sodným způsobí v karboxymethylcelulóze, že má jak vysokou počáteční hodnotu absorbance pod zatížením, tak projevuje stabilitu při stárnutí.

- 10 Vzorky č. 213 a 214 se připraví za použití menšího než stechiometrického množství alkalické látky, což ukazuje molární poměr alkalické látky k použité kyselině chloroctové, které je menší než 2:1. Vzorky č. 215 až 222 se připraví za použití méně modifikujících činidel, jak ukazuje molární poměr kyseliny chloroctové k celulóze, který je menší než 1:1.

Tabulka 24 uvádí reakční podmínky a hodnoty absorbance připravených vzorků.

15

Tabulka 24

Vzorek. č	Celulóza	Molární poměr NaOH:CAA	Molární poměr CAA:celulóza	Stupeň substituce	Hodnota AUL (g/g)		
					0 dnů	12 dnů	20 dnů
213	ITT	1,8:1	0,75:1	0,65	12,6	–	–
214	ITT	1,8:1	1,00:1	0,84	17,2	–	–
215	ITT	2:1	0,75:1	0,76	17,1	–	–
216	ITT	2,2:1	0,60:1	–	17,2	–	–
217	ITT	2,5:1	0,50:1	–	16,2	–	–
218	SC	2,2:1	0,60:1	–	16,1	–	–
219	SC	2,2:1	0,40:1	–	11,8	–	–
220	CR#21	2,2:1	0,50:1	–	19,2	18,7	18,9
221	CR#21	2,2:1	0,40:1	–	13,7	–	–
222	CR#18	2,2:1	0,50:1	–	17,0	–	–

- 20 Vzorky č. 208 a 214 až 217 se umístí do prostředí s řízenou teplotou a vlhkostí. Teplota se udržuje přibližně 23 °C a vlhkost se udržuje na hodnotě odpovídající zhruba 100% relativní vlhkosti. U vzorků se při testu stanoví hodnota absorbance pod zatížením za tlaku 2.1 kPa v různých okamžicích studie stárnutí. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 25.

25

Tabulka 25

Vzorek č.	Hodnota absorbance pod zatížením (g/g)				
	0 dnů	12 dnů	40 dnů	52 dnů	77 dnů
208	14,5	14,5	15,1	14,8	14,8
214	17,2	14,6	14,3	–	–
215	17,1	15,0	17,4	–	–
216	17,2	15,8	16,6	–	–
217	16,2	14,8	15,6	–	–

Příklad 11

Karboxymethylcelulóza (Aqualon CMC-7H4F) se rozpustí v destilované vodě na hmotnostně 2% roztok a míchá za použití komerčně mixéru Hobart, jehož obrátky v prostředí mají nízkou rychlost. Roztoky se suší za teploty 80 °C přes noc v běžné sušárně, rozemelou a prosijí. Pro zesíťování vzorků se použije dodatečné tepelné zpracování při teplotě 226 °C během různě dlouhého časového období. Vzorky se umístí do prostředí s řízenou teplotou a vlhkostí. Pro vzorky č. 223 až 228 se udržuje teplota přibližně 37,8 °C a vlhkost na úrovni relativní vlhkosti zhruba 80 %. Pro vzorky č. 229 až 234 se udržuje teplota přibližně 25 °C a vlhkost odpovídající relativní vlhkosti zhruba 100 %. Vzorky se testují na hodnotu absorpance pod zatížením za tlaku přibližně 2,1 kPa v různých okamžicích studie stárnutí. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 26.

Tabulka 26

Vzorek č.	Doba tepelného zpracování (s)	Hodnota absorpance pod zatížením (g/g)		
		0 dnů	10 dnů	20 dnů
223	40	22,9	12,8	9,57
224	50	22,6	19,8	11,5
225	60	23,6	19,7	18,4
226	70	18,4	22,3	22,1
227	80	17,2	23,5	21,7
228	90	15,1	20,3	21,9
229	40	22,9	12,8	10,9
230	50	22,6	16,8	11,1
231	60	23,6	20,7	12,8
232	70	18,4	22,2	20,7
233	80	17,2	24,1	21,6
234	90	15,1	22,2	22,1

Třebaže tento vynález je popsán s ohledem na zvláštní provedení uvedená výše, odborníkovi v oboru bude zřejmá řada ekvivalentních změn a modifikací. Proto zvláštní příklady uvedené výše nejsou zamýšleny jako jakékoli omezení rozsahu tohoto vynálezu, který je oznámen v připojených patentových nárocích.

PATENTOVÉ NÁROKY

25

1. Způsob přípravy karboxyalkylovaného polysacharidu, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje tyto kroky:

30 vytvoření homogenní směsi obsahující karboxyalkylovaný polysacharid, který je rozpustný ve vodě, a vodu, přičemž se ve vodě rozpustí karboxyalkylovaný polysacharid rozpustný ve vodě,

získání tohoto karboxyalkylovaného polysacharidu z této směsi a

35 tepelné zpracování získaného karboxyalkylovaného polysacharidu za teploty nad 50 °C po dobu účinnou k zesíťování uvedeného karboxyalkylovaného polysacharidu, k dosažení karboxyalkylovaného polysacharidu, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, přičemž tento karboxyalkylovaný polysacharid bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě projevuje počáteční hodnotu absorpance pod zatížením alespoň 17 a zachová alespoň 50 % své počáteční hodnoty
40 absorpance pod zatížením po stárnutí po dobu 60 dnů za teploty 24 °C a při relativní vlhkosti alespoň 30 %.

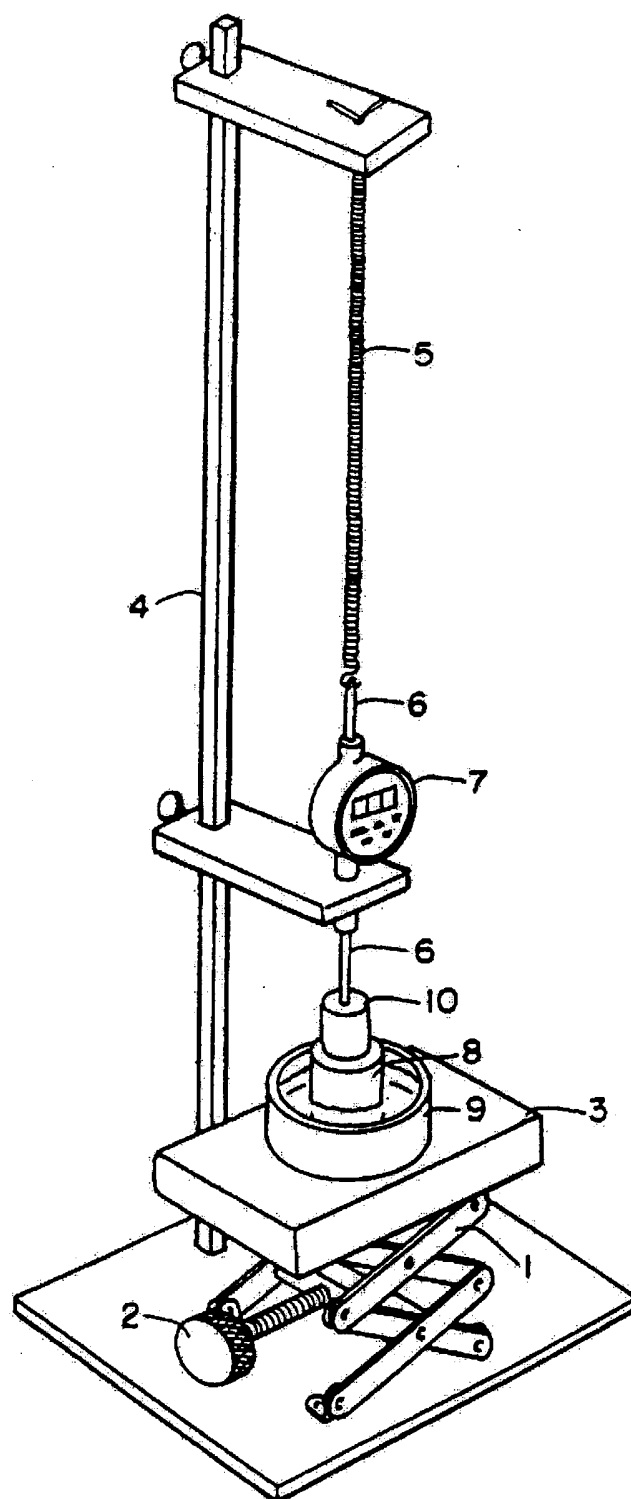
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že karboxyalkylovaný polysacharid se připravuje z polysacharidu zvoleného ze souboru zahrnujícího celulózu, škrob, guar, karagenan, agar, gellan–gumu, chitin, chitosan a jejich směsi.
3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že karboxyalkylovaným polysacharidem je karboxyalkylcelulóza.
4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že karboxyalkylovaným polysacharidem je karboxymethylovaný polysacharid.
5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že karboxymethylovaným polysacharidem je karboxymethylcelulóza.
6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že karboxyalkylovaný polysacharid se získá odpařovacím sušením.
7. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že směs obsahující karboxyalkylovaný polysacharid, který je rozpustný ve vodě, a vodu, má hodnotu pH od 5 do 9.
8. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že karboxyalkylovaný polysacharid, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, má počáteční hodnotu absorpce pod zatížením alespoň 20.
9. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že karboxyalkylovaný polysacharid, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, si zachovává alespoň 70 % své počáteční hodnoty absorpce pod zatížením po stárnutí po dobu 60 dnů za teploty 24 °C a při relativní vlhkosti 30 %.
10. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že karboxyalkylovaný polysacharid, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, si zachovává alespoň 50 % své počáteční hodnoty absorpce pod zatížením po stárnutí po dobu 60 dnů za teploty 24 °C a při relativní vlhkosti 100 %.
11. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedená směs obsahující uvedený karboxyalkylovaný polysacharid, který je rozpustný ve vodě, a vodu má hodnotu pH od 4,0 do 7,5.
12. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedený karboxyalkylovaný polysacharid se tepelně zpracovává při teplotě od 100 do 200 °C po dobu od 1 do 600 minut.
13. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedený karboxyalkylovaný polysacharid se tepelně zpracovává při teplotě od 200 do 250 °C po dobu od 50 do 90 sekund.
14. Karboxyalkylovaný polysacharid, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, připravený způsobem zahrnujícím tyto kroky:
 vytvoření homogenní směsi obsahující karboxyalkylovaný polysacharid, který je rozpustný ve vodě, a vodu, přičemž se ve vodě rozpustí karboxyalkylovaný polysacharid rozpustný ve vodě,
 získání tohoto karboxyalkylovaného polysacharidu z této směsi a

- tepelné zpracování získaného karboxyalkylovaného polysacharidu za teploty nad 50 °C po dobu účinnou k zesílení uvedeného karboxyalkylovaného polysacharidu, k dosažení karboxyalkylovaného polysacharidu, který je bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě, přičemž tento
- 5 karboxyalkylovaný polysacharid bobtnatelný ve vodě a nerozpustný ve vodě projevuje počáteční hodnotu absorbance pod zatížením alespoň 17 a zachová alespoň 50 % své počáteční hodnoty absorbance pod zatížením po stárnutí po dobu 60 dnů za teploty 24 °C a při relativní vlhkosti alespoň 30 %.

10

1 výkres

Obr.



Konec dokumentu