

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1699-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21. 11. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **06.12.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94TO/000991**

(33) Země priority: **IT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 10. 97**
(Věstník č. 10/97)

(86) PCT číslo: **PCT/US95/15139**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/17681**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J	20/26
B 01 J	20/22
A 61 F	13/15
A 61 F	13/20

(71) Přihlášovatel:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,
Cincinnati, OH, US;

(72) Původce:

Palumbo Gianfranco, Bad Homburg, DE;

(74) Zástupce:

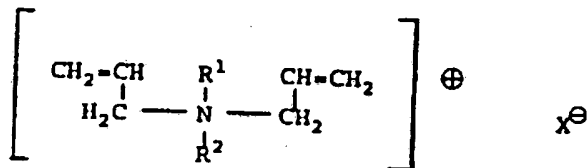
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Superabsorpční materiál a jeho použití

(57) Anotace:

Superabsorpční materiál obsahuje kombinaci
a) aniontového superabsorbentu, v němž je od
20 do 100 % funkčních skupin ve volné kyselé
formě, a b) kationtového superabsorbentu, v
němž je od 20 do 100 % funkčních skupin v
bazické formě, kationtový superabsorbent je
na bázi polysacharidu nebo polymeru mono-
meru obecného vzorce I, v němž R^1 a R^2 , které
mohou být stejné nebo různé, znamenají
organické skupiny, které neovlivňují nepřízní-
vě vlastnosti polymeru, a X znamená vhodný
anion. Použití tohoto superabsorpčního mate-
riálu pro absorbování vodných kapalin obsa-
hujících elektrolyt, který může znamenat
menses nebo moč, přičemž uvedený supe-
absorbent je obsažen ve složkách nebo
plenkách.



(I)

CZ 1699-97 A3

1

Superabsorpční materiál a jeho použití

PŘÍL. PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	UŘAD	č.j.
	18. VI. 97	046333
		DOŠLO

Oblast techniky

Předložený vynález se týká superabsorpčního materiálu a jeho použití.

Dosavadní stav techniky

Látky, které jsou obvykle nazývány "superabsorbenty", jsou typicky mírně zesíťované hydrofilní polymery. Tyto polymery se mohou odlišovat svoji chemickou povahou, ale sdílejí schopnost absorbovat a zadržovat, dokonce i za mírného tlaku, takové množství vodných kapalin, které je ekvivalentní mnohonásobku jejich vlastní hmotnosti. Superabsorbenty mohou například absorbovat typicky až stonásobek jejich vlastní hmotnosti nebo dokonce větší množství destilované vody.

Superabsorbenty byly navrženy pro použití v mnoha různých průmyslových aplikacích, kde jsou výhodné jejich vlastnosti spočívající v absorbování a/nebo zadržování vody. Mezi příklady patří zemědělství, stavební průmysl a výroba alkalických baterií a filtrů. Primární oblastí aplikace superabsorbentů je však výroba hygienických a/nebo sanitárních produktů, jako jsou sanitární vložky a plenky pro jedno použití buď pro děti nebo pro inkontinentní dospělé. V těchto hygienických a/nebo sanitárních produktech se superabsorbenty používají obvykle v kombinaci s celulosovými vlákny pro absorbování tělesných kapalin, jako je menses nebo moč. Absorpční kapacita superabsorbentů pro tělesné kapaliny je však podstatně nižší než pro deionizovanou vodu. Obecně se předpokládá, že k tomu dochází díky obsahu elektrolytu v tělesných kapalinách. Tento efekt je často označován jako "otrava solí".

Vlastnosti superabsorbentů týkající se absorbování a zachycování vody existují díky přítomnosti ionizovatelných funkčních skupin ve struktuře polymeru. Tyto skupiny jsou obvykle

karboxylové skupiny, jejichž velká část je ve formě soli, jestliže je polymer suchý, ale po kontaktu s vodou podléhají disociaci a solvataci. V disociovaném stavu bude mít polymerní řetězec řadu funkčních skupin připojenu na sebe, při čemž tyto skupiny mají stejný elektrický náboj a tedy jedna druhou odpuzují. To vede k expanzi polymerní struktury, která tak umožňuje další absorpci molekul vody, i když tato expanze je podrobena protitlakům zesíťováním v polymerní struktuře, které musí být dostatečné, aby zabránilo rozpuštění polymeru. Předpokládá se, že přítomnost významné koncentrace elektrolytů ve vodě interferuje s disociací funkčních skupin a vede k jevu "otrávení solí". I když většina komerčních superabsorbentů je aniontových, je stejně tak možné vyrobit kationtové superabsorbenty s takovými funkčními skupinami, jako jsou například kvarterní amoniové skupiny. Je potřeba, aby tyto materiály existovaly ve formě soli, aby působily jako superabsorbenty. Jejich provedení je ovlivněno také jevem otrava solí.

Byly dělány pokusy, které by působily proti jevu otravy solí a které by zlepšily provedení superabsorbentů při absorpci kapalin obsahujících elektrolyt, jako jsou menses a moč. Tak japonská patentová přihláška OPI č. 57-45 057 popisuje absorbent, který obsahuje směs superabsorbentu, jako je zesíťovaný polyakrylát s ionexovou pryskyřicí v práškové nebo granulované formě. Evropská patentová přihláška A 0210756 se týká struktury absorbentu obsahujícího superabsorbent a anex, popřípadě společně s katexem, při čemž oba ionexy jsou ve vláknité formě. Kombinování superabsorbentu s ionexem se pokouší zmírnit efekt otravy solí využitím ionexu ke snížení obsahu soli v kapalině. Ionex nemá přímý vliv na provedení superabsorbentu a nemůže snížit obsah soli natolik, aby to mělo žádoucí účinek na celkovou absorpční kapacitu kombinace. Vedle toho, že je drahý, nemá ionex sám žádnou absorpční schopnost a působí tedy jako ředidlo superabsorbentu.

Evropská patentová přihláška A 0487975 se týká zesíťovaného amfolytického kopolymeru, o němž se uvádí, že je silným ab-

sorbentem pro vodné roztoky elektrolytu a který je vyroben z amfolytického monomeru iontového páru, komonomeru a zesíťovacího činidla. Předpokládá se, že jestliže se amfolytický monomer iontového páru inkorporuje do základního skeletu polymeru, iontové páry působí jako iontové zesíťování, které zůstává v deionizované vodě neporušeno, ale rozpadá se v solném roztoku. Kopolymer je tedy citlivý na iontovou sílu roztoku v tom smyslu, že se účinný stupeň zesíťování sníží, jak se iontová síla zvýší. I když se takto vyrobí absorbent, jehož absorpční kapacita v deionizované vodě a v solném roztoku je navzájem bližší, nezlepšuje nutně absorpci v přítomnosti soli, jelikož polymer není schopen odsolit iontový roztok a tedy zvýšit absorpční schopnost.

Evropská patentová přihláška A 0161762 se týká ve vodě bobtnatelného a ve vodě nerozpustného polymeru vyrobeného polymerací inverzní suspenze monomeru diallylamoniové soli, akrylového monomeru a zesíťovacího činidla. Tento produkt je polymerem kyseliny akrylové obsahující v řetězci jak kationtové tak aniontové skupiny, o kterém se předpokládá použití jako superabsorbent ve formě soli. V nárocích se uvádí, že tento materiál může absorbovat stejné množství vody bez ohledu na obsah soli v této vodě, ale absorpce je nízká a materiál nevykazuje významné zlepšení absorpce vody v přítomnosti soli při srovnání s konvenčními superabsorbenty. Evropská patentová přihláška A 0161763 se týká podobného superabsorbentu, který je vyroben polymerací diallylamoniové sloučeniny a zesíťovacího činidla suspenzní polymerací.

Spis WO 92/20735 se týká superabsorbentu, o kterém se uvádí, že je v podstatě tolerantní k roztokům solí a který obsahuje bobtnatelný hydrofobní polymer a ionizovatelné povrchově aktivní činidlo. Tento spis popisuje také (ale nenárokuje) jiné provedení, které používá kationtový superabsorbent, který vyměňuje Cl^- s OH^- , a aniontový superabsorbent, který vyměňuje Na^+ s H^+ . Nejsou uvedeny žádné pracovní příklady tohoto systému a superabsorpční gely jsou obecně popsány jako akrylamidové de-

riváty. Akrylamidové deriváty obsahují amidovou vazbu, která podléhá hydrolýze při nízkém alkalickém pH (kolem 8) za uvolňování jedovatých hydrolyzačních produktů. Problémy hydrolýzy budou aktivovány, když se polymer vyrobí a používá v bazické formě. Alkalické pH kolem 8 se může snadno dosáhnout v dětské moči, jestliže dochází k fermentaci moči na amoniak, takže produkty hydrolýzy tkáně by vznikaly z akrylamidových derivátů v kontaktu s močí při tomto pH.

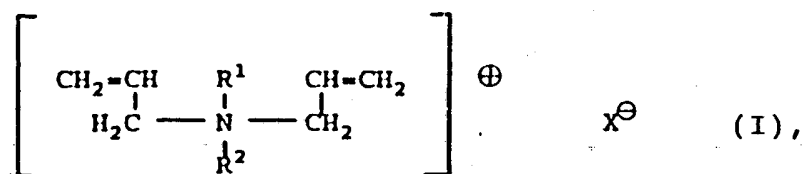
Předmětem tohoto vynálezu je získat superabsorbent se zlepšeným provedením v přítomnosti elektrolytu, například v případě menses nebo moči.

Podstata vynálezu

Předložený vynález poskytuje superabsorpční materiál, který obsahuje kombinaci

a) aniontového superabsorbentu, v němž je od 20 do 100 % funkčních skupin ve volné kyselé formě, a

b) kationtového superabsorbentu, v němž je od 20 do 100 % funkčních skupin v bazické formě, kationtový superabsorbent je na bázi polysacharidu nebo polymeru monomeru obecného vzorce I



v němž R¹ a R², které mohou být stejné nebo různé, znamenají organické skupiny, které neovlivňují nepříznivě vlastnosti polymeru, a X znamená vhodný anion.

Aniontový superabsorpční materiál má s výhodou od 50 do 100 %, výhodněji v podstatě 100 % funkčních skupin ve volné kyselé formě. Kationtový superabsorbent má s výhodou od 50 do 100 %, výhodněji v podstatě 100 % funkčních skupin v bazické formě.

Jak již bylo shora uvedeno, jak aniontové tak kationtové superabsorbenty musí mít funkční skupiny ve formě soli před tím než působí jako superabsorbenty. Komerčně dostupné superabsorbenty jsou obvykle dostupné ve formě soli. Překvapivě bylo nyní podle předloženého vynálezu zjištěno, že kombinace aniontového superabsorbentu ve volné kyselé formě s kationtovým superabsorbentem, jak shora uvedeno, v bazické formě je zvláště účinná jako superabsorbent v případě roztoků obsahujících elektrolyt, například menses a moč.

Bez ohledu na teorii se předpokládá, že existuje dvojnásobný efekt, jestliže se superabsorpční materiál podle vynálezu uvede do kontaktu s roztokem obsahujícím elektrolyt, jak je vidět z následujícího: 1) jak aniontový tak kationtový superabsorbent se převedou z neabsorbující formy na formy solí, v nichž působí jako superabsorbenty, a 2) konverze aniontového a kationtového superabsorbentu na formy solí má deionizující účinek na roztok.

Obecně se aniontový superabsorbent nechová jako iontoměnič v tom smyslu, že uvedení materiálu samotného v kyselé formě do kontaktu s roztokem obsahujícím elektrolyt nevede ke konverzi na formu soli. Funkčními skupinami v aniontových superabsorbentech jsou typicky karboxylové skupiny, které působí jako slabá kyselina, která nedisociuje, jestliže se umístí například do roztoku chloridu sodného. V přítomnosti kationtových superabsorbentů však přitahuje chloridové ionty z roztoku chloridu sodného, takže dojde ke změně rovnováhy ve prospěch konverze aniontového superabsorbentu na formu soli.

Tato konverze jak aniontového tak kationtového superabsorbentu na formu soli při kontaktu s roztokem obsahujícím elektrolyt má významný odsolující efekt na roztok, čímž zlepšuje provedení superabsorbentu zmírněním efektu otravy solí. Naproti tomu při použití ionexové pryskyřice pro odsolení roztoku [viz shora uvedená japonská patentová přihláška OPI č. 57-45057 a evropská patentová přihláška A 0210756), materiálem, který má

odsolovací efekt je samotný superabsorbent. To umožňuje dosažení mnohem většího odsolení a materiál, který má odsolovací účinek, nepůsobí jako ředidlo superabsorbentu.

Tento aniontový superabsorbent může znamenat jakýkoliv materiál, který má superabsorpční vlastosti, v nichž jsou funkční skupiny aniontové, konkrétně sulfonové, suflátové, fosfátové nebo karboxylové skupiny. Výhodnými funkčními skupinami jsou karboxylové skupiny. Funkční skupiny jsou obecně připojeny na mírně zesíťovaný akrylátový bazický polymer. Bazickým polymer může být například polyakrylamid, polyvinylalkohol, kopolymer ethylenu s anhydridem kyseliny maleinové, polyvinylether, polyvinylsulfonová kyselina, polyakrylová kyselina, polyvinylpyrrolidon a polyvinylmorfolin. Mohou se používat také kopolymery těchto monomerů. Mohou se používat také polymery na bázi škrobu a celulosy včetně hydroxypropylcelulosy, karboxymethylcelulosy a škrobů roubovaných kyselinou akrylovou. Mezi příslušné bazické polymery patří zesíťované polyakryláty, hydrolyzovaným akrylonitrilem roubovaný škrob, škrobové polyakryláty a kopolymery isobutylenu s anhydridem kyseliny maleinové. Zvláště výhodnými bazickými polymery jsou škrobové polyakryláty a zesíťované polyakryláty.

Funkčními skupinami budou obvykle karboxylové skupiny.

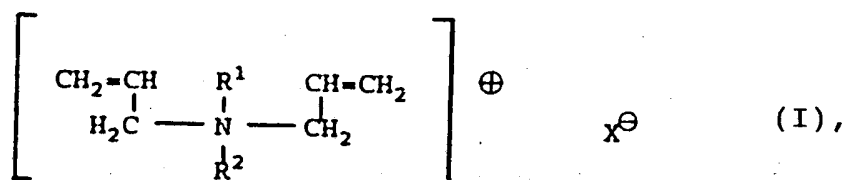
Mnohé aniontové superabsorbenty jsou komerčně dostupné, například Dow 2090 (Dow), Favor 922 (Stockhausen), Sanwet IM 1500 (Sanyo), Aqualon AQV D3236 (Aqualon Company). Komerčně dostupné aniontové superabsorbenty se obvykle prodávají ve formě soli a je potřeba je například pro použití podle vynálezu převést na formu volné kyseliny. Favor 922 může být nabobtnán ve vodě, okyselen HCl (0,01M), promyt vodou, aby se odstranil nadbytek HCl, a vysušen na vzduchu ve ventilované sušárně, takže se získá Favor 922 v kyslé formě (Favor H) následujícím způsobem:

Příprava Favoru H: 10 g Favoru 922 se vloží do 11 kádinky,

bobtná se s 500 ml destilované vody za nepřetržitého míchání magnetickým míchadlem. Potom se za neustálého míchání přidá 250 ml 0,01M HCl. Po 30 minutách se gel odfiltruje netkaným látkovým filtrem. Stupně okyselení a filtrace se opakují, dokud jsou v promývacích vodách přítomny sodné ionty (obsah sodíkových iontů lze stanovit potenciometricky selektivní na sodík citlivou elektrodou). Nakonec se gel promývá destilovanou vodou, aby se odstranil nadbytek kyseliny, a suší se v sušárně s ventilací vzduchu 10 h při 60 °C. Takto získaný vysušený polymer se nazývá Favor H.

Aniontové superabsorbenty mohou být také syntetizovány přímo v kyselé formě radikálovou polymerací monomeru kyseliny akrylové se zesíťovacím činidlem, konkrétně stejným způsobem jako se syntetizují komerčně dostupné superabsorbenty.

Kationtové superabsorbenty mohou znamenat také materiál vyrobený z polymeru na bázi polysacharidu, jak shora popsáno pro aniontové superabsorbenty, ale s kationtovými funkčními skupinami. Kationtový superabsorbent může být založen také na polymeru jednotek monomeru obecného vzorce I



v němž R^1 a R^2 , které mohou být stejné nebo různé, znamenají organické skupiny, které neovlivňují nepříznivě vlastnosti polymeru, a X znamená vhodný anion.

R^1 a R^2 nezávisle na sobě znamenají popřípadě substituovanou nasycenou uhlovodíkovou skupinu nebo arylovou skupinu. Například nasycenou uhlovodíkovou skupinou může být alkylová skupina, která má přímý nebo rozvětvený řetězec nebo je cyklická. Mezi arylovou skupinu patří také arylalkylové skupiny. Skupiny R^1 a R^2 s výhodou znamenají skupiny s 1 až 20 atomy uhlíku, vý-

hodněji s 1 až 6 atomy uhlíku. Nasycené uhlovodíkové skupiny nebo arylové skupiny mohou být substituovány jedním nebo více vhodnými substituenty vybranými z karboxylové, esterové, hydroxylové, etherové, sulfátové, sulfonátové, primární, sekundární nebo terciární aminové nebo kvarterní amoniové skupiny. V případě esteru ($-\text{CO}_2\text{R}$) a etheru ($-\text{O}-\text{R}$) skupina R znamená uhlovodíkovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, s výhodou 1 až 6 atomy uhlíku, výhodněji R znamená methylovou skupinu. V případě arylových skupin mezi vhodné substituenty patří shora uvedené nasycené uhlovodíkové skupiny. Výhodnými skupinami R^1 a R^2 jsou methylové skupiny.

X může znamenat vhodný anion, který může být anorganický nebo organický. Mezi vhodné anorganické anionty patří halogenid (zvláště fluorid, chlorid, bromid a jodid), dusičnan, fosforečnan, dusitan, uhličitán, hydrogenuhličitán, boritan, síran a hydroxid. Mezi vhodné organické anionty patří karboxylát, jako je acetát, citrát, salicylát a propionát. Výhodným aniontem je chloridový nebo hydroxidový ion.

Výhodnými monomery jsou diallyldimethylamoniumchlorid a dimethyldiallylamoniumhydroxid.

Kationtové superabsorbenty používané podle předložených vynálezů jsou resistantní vůči hydrolýze při nízkém alkalickém pH a tedy nejsou u nich problémy s uvolňováním toxických hydrolyzačních produktů, na něž se odkazuje shora v souvislosti s akrylamidovými deriváty, jak navrhuje spis WO 92/20735. Mezi příklady vhodných kationtových funkčních skupin patří primární, sekundární nebo terciární aminové skupiny nebo kvarterní amoniové skupiny, které by mohly být přítomny v bazické formě. S výhodou se používají kvarterní amoniové skupiny. Mezi výhodné bazické polymery patří polysacharidy a polymery na bázi dimethyldiallylamoniumchloridu.

Podle jednoho provedení může kationtový superabsorbent znamenat polysacharidový superabsorbent, který se získá reakcí

jí jako shora uvedeno. Kationtové polysacharidové superabsorbenty tohoto typu jsou podrobněji popsány ve spisu WO 92/19652.

Podle jiného provedení kationtový superabsorbent může znamenat superabsorbent na bázi zesíťované celulosy, například vláknitý polysacharid, který má vlastnosti superabsorbentu. Takový polysacharid je substituován kvarterními amoniiovými skupinami s ds alespoň 0,5 a je zesíťován v takovém rozsahu, aby zůstal nerozpustný ve vodě. Superabsorbenty tohoto typu jsou podrobněji popsány v doprovázející patentové přihlášce číslo (vnitřní odkaz DR44).

Podle dalšího provedení může být kationtovým superabsorbentem ve vodě bobtnatelný a ve vodě nerozpustný polymer, který obsahuje jednotky odvozené od monomeru diallylové kvarterní amoniiové sole, zesíťované vhodnou polyfunkční vinylovou sloučeninou, vyznačující se tím, že se tento polymer vyrábí kationtovou polymerací ve vodné fázi použitím katalyzátoru volných radikálů. Superabsorbenty tohoto typu jsou podrobněji popsány v naší doprovázející patentové přihlášce č. (vnitřní odkaz DR4#).

Funkční skupiny na aniontovém superabsorbentu jsou s výhodou takové, že superabsorbent je slabou kyselinou a na kationtovém superabsorbentu takové, že superabsorbent je silnou bazí.

Poměr aniontového ke kationtovému superabsorbentu je s výhodou v rozmezí 3:1 až 1:5 vztaženo na monomerní jednotky, výhodněji 2:1 až 1:2, každá monomerní jednotka obsahuje jednu funkční skupinu. Nejvýhodněji se aniontové a kationtové superabsorbenty používají tak, že mají stejnou výměnnou sílu, takže se v absorbovaných tělesných kapalinách nedosahuje extrémních hodnot pH a dosahuje se optimální odsolovací účinek. Kationtová a aniontová výměnná schopnost superabsorbentu může být experimentálně stanovena například titrací nebo v případě syntetických polymerů teoretickým výpočtem.

Absorpční materiál podle vynálezu je zvláště vhodný pro použití v takových aplikacích, při nichž je žádoucí absorbovat vodné kapaliny obsahující elektrolyt. Mezi příklady těchto kapalin patří zvláště menses a moč. Absorpční materiál se může používat jako plnivo u vložek a plenek obvykle ve směsi s vláknitým absorbentem, jako je celulosové chmýří. Pro tento účel může být absorbent podle vynálezu přítomen jako granule nebo vlákna.

Absorpční materiály podle vynálezu vykazují zvláště doboru absorpci vodných kapalin obsahujících elektrolyt, jako je ukázáno níže v následujících příkladech testy prováděnými se solným roztokem (15 (hmotn.) NaCl) a syntetickou močí.

Příklady provedení vynálezu

Přípravek - kationtový sueprabsorbent na bázi dimethyldiallylamonioumchloridu

Kationtový polymer v kyselé formě

219 g 60% (hmotn.) vodného roztoku dimethyldiallylamonioumchloridu (DMAC) dostupného od firmy Fluka se odváží do 500ml baňky. Do 5ml zkumavky se odděleně odváží 0,4597 g bisakrylamidu (zesíťovací činidlo) a rozpustí se ve 2 ml destilované vody. Do 5ml zkumavky se odděleně odváží 0,12 g persíranu amonného (radikálový iniciátor) a rozpustí se ve 2 ml destilované vody. Vakuovou pumpou se z roztoku monomeru odstraní vzduch.

Za neustálého míchání magnetickým míchadlem se k roztoku monomeru přidá roztok zesíťovacího činidla a roztok radikálového iniciátoru. Teplota směsi se upraví na 60 °C umístěním baňky do termostatické lázně na dobu 4 h.

Vytvořený pevný produkt byl špachtlí přenesen do 5l kádinky obsahující 4 litry destilované vody. Po 2 h nabobtnalý gel, který se zde vytvořil, byl zfiltrován filtrem z netkané látky.

Gel se suší 12 h při 60 °C v sušárně s ventilátorem. Bylo získáno 100 g vysušeného polymeru nazvaného Fai 9 Cl⁻.

Kationtový polymer v bazické formě

20 g Fai 9 Cl polymeru se umístí do 10l kádinky a nechá se bobtnat za kontinuálního míchání přidáním 4 l destilované vody. Po nabobtnání polymeru se přidá 500 ml 0,1M roztoku NaOH. Po 10 minutách se gel zfiltruje filtrem z netkané látky. Tyto operace (alkalizace a filtrace) se opakují tak dlouho, dokud v promývacích vodách nejsou žádné chloridové ionty (chloridové ionty lze detegovat reakcí s AgNO₃).

V tomto okamžiku byl gel promýván destilovanou vodou tak dlouho, dokud v promývacích vodách nebyla prokázána žádná alkalická reakce. Gel se suší 12 h při 60 °C v sušárně s ventilátorem. Bylo izolováno 12 g tohoto polymeru, který byl nazván Fai 9 OH.

Příklady

Příprava - Aniontový polymer v kyselé formě

10 g superabsorpčního polymeru Fai 922 (dostupný od Stockhausen) se umístí do 2l kádinky a nechá se bobtnat s 500 ml destilované vody za kontinuálního míchání (magnetickým míchadlem) 1 hodinu.

Přidá se 500 ml 0,01M HCl a v míchání se pokračuje 1 h.

Gel se zfiltruje filtrem z netkané látky. Stupeň okyselení a filtrování roztoku obsahujícího gel se opakuje, dokud jsou v promývacích vodách přítomny sodíkové ionty (obsah sodíkového iontu v roztoku se může změřit potenciometricky použitím elektrody citlivé na sodík).

Nakonec se gel promývá destilovanou vodou tak dlouho, do-

kud promývací vody nejsou neutrální. Gel se suší 10 h při 70 °C v sušárně s ventilátorem. Získá se tak 5,5 g vysušného produktu, který se nazývá Favor H⁺.

2. Srovnávací testy absorpce kapalin

Tento test má ukázat, že použití jak aniontového AGM v kyselé formě tak kationtového AGM v bazické formě, jestliže se uvedou do kontaktu s vodným sodným roztokem, působí jako anex a katex a způsobují deionizaci roztoku. AGM se převedou na formu soli se zlepšenou absorbovatelností díky sníženému obsahu soli v roztoku.

DO 250ml kádinky se odváží 0,2 g Favoru H ($0,2 \times 1000/72 = 2,78$ mmolu) a 0,4 g Fai 9 OH ($0,4 \times 1000/143 = 2,80$ mmolu). Za neustálého míchání se do kádinky přikape 1% (hmotn.) roztok NaCl. Přidávání se zastaví, když vytvořený gel není schopen absorbovat další roztok. Počká se nejméně 2 h.

Tento gel se přenese do obálky typu sáčku na čaj a suspenduje se 10 minut, aby se odstranila neadsorbovaná voda. Potom se obálka odváží, Absorbance se zjistí podle následující rovnice:

$$A = (W_{\text{mokr}} - W_{\text{such}}) / (G_1 + G_2),$$

kde

A znamená absorbovatelnost v g/g,

W_{mokr} znamená hmotnost obálky obsahující mokré AGM v g,

W_{such} znamená hmotnost obálky obsahující suché AGM v g,

G_1 znamená hmotnost suchého aniontového AGM v g a

G_2 znamená hmotnost suchého kationtového AGM v g a.

Absorbance po odstředování ("retence") se změří tak, že se obálka čajového sáčku umístí do odstředivky na dobu 10 minut při 60 x g, potom se obálka zváží.

Retence se zjistí podle následující rovnice:

$$R = (W'_{\text{mokr}} - W_{\text{such}}) / (G_1 + G_2),$$

kde

R znamená absorbanci po odstředování při 60 x g v g/g,
 W'mokr znamená hmotnost obálky obsahující morkou AGM po odstředování v g a
 Wsuch, G1 a G2 znamenají jak shora uvedeno.

Každ příklad A až D byl vložen do solného roztoku (1% (hmotn.)) nebo roztoku syntetické moe a do deionizovabné vody.

Vzorek E byl testován pouze v soln/syntetick moi.

Výsledky jsou následující:

	retence vody (g/g)	
	deionizovn voda	1% (hmotn.) soln roztok
A-Favor (H ⁺)	30	3
B-favor (Na ⁺)	400	40
C-Fai 9 (OH ⁻)	300	45
D-Fai 9 (Cl ⁻)	290	44
E-1/3 Favor (H ⁺) + 2/3 Fai (OH ⁻) (1)	-	56

(1) Jeden hmotn. dl Favor H⁺ se smíchá se 2 hmotn. dly Fai 9 OH⁻, aby se získala ekvimolární směs dvou polymerů.

Shora uveden výsledky ukazují, že aniontov superabsorbenty v kyselé formě (Favor H⁺) vykazují velmi malou absorpci samotn v 15 % (hmotn.) roztoku NaCl. Avšak v kombinaci s kationtovm superabsorbetem v bazick formě (Fai 9 OH⁻) tento materiál vyazuje vznamn zvyšenou absorpci proti jak Favoru Na⁺ tak Fai 9 Cl⁻.

Je třeba poznamenat, že teoretická retence, která se očekává pro $1/3$ Favoru $H^+ + 2/3$ Fai 9 OH, je kolem 31 g/g, zatímco teoretická retence pro $1/3$ Favoru $Na^+ + 2/3$ Fai 9 Cl^- je kolem 43 g/g. Skutečně změřené množství 56 g/g pro $1/3$ Favoru $H^+ + 2/3$ Fai 9 OH je ekvivalentní výsledku, který je očekáván pro $1/3$ Favoru $Na^+ + 2/3$ Fai 9 Cl^- v 0,4% (hmotn.) NaCl. 0,4% (hmotn.) NaCl odpovídá odsolovacímu efektu, který by se získal, jestliže by se na 1 % (hmotn.) NaCl působilo směsí Favor $H^+ +$ Fai 9 OH.

Je třeba poznamenat, že 1% (hmotn.) NaCl znamená silný test pro superabsorbent. Studie v literatuře ukazují, že obsah soli v moči se mění podle počtu faktorů, ale 1 % hmotn. představuje maximum pravděpodobnosti toho, s čím se lze v praxi setkat.

PATENTSERVIS

Praha a.s.

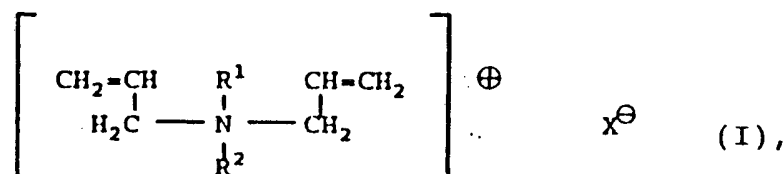
-5-

PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	URAD K Y	18. VI. 97	DOŠLO	046333	č.j.
-----------------------------	----------------	------------	-------	--------	------

16

P A T E N T O V É

1. Superabsorpční materiál, vyznačující se tím, že obsahuje kombinaci
- aniontového superabsorbentu, v němž je od 20 do 100 % funkčních skupin ve volné kyselé formě, a
 - kationtového superabsorbentu, v němž je od 20 do 100 % funkčních skupin v bazické formě, kationtový superabsorbent je na bázi polysacharidu nebo polymeru monomeru obecného vzorce I

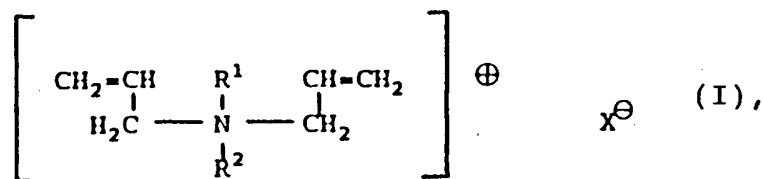


v němž R^1 a R^2 , které mohou být stejné nebo různé, znamenají organické skupiny, které neovlivňují nepříznivě vlastnosti polymeru, a X znamená vhodný anion.

2. Superabsorpční materiál podle nároku 1, vyznačující se tím, že aniontový superabsorbent má od 50 do 100 % funkčních skupin ve volné kyselé formě a kationtový superabsorbent má od 50 do 100 % funkčních skupin v bazické formě.
3. Superabsorpční materiál podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že funkční skupiny aniontového superabsorbentu znamenají sulfonové, sulfátové, fosfátové nebo karboxylové skupiny, s výhodou karboxylové skupiny.
4. Superabsorpční materiál podle nároku 3, vyznačující se tím, že funkční skupiny jsou připojeny na polyakrylamid, polyvinylalkohol, kopolymer ethylenu s anhydridem kyseliny maleinové, polyvinylether, polyvinylsulfonovou kyselinu, polyakrylovou kyselinu, polyvinyl-

pyrrolidon, polyvinylmorfolon nebo jejich kopolymery nebo polymery na bázi škrobu nebo celulosy, jako bazický polymer.

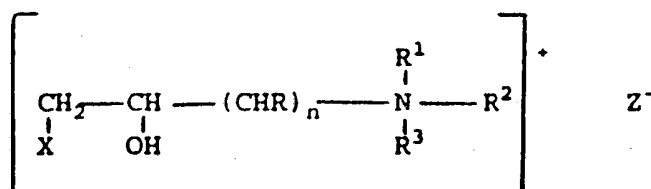
5. Superabsorpční materiál podle nároku 4, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že polymer na bázi škrobu nebo celulosy znamená hydroxypropylcelulosu, karboxymethylcelulosu nebo akrylovou skupinou roubovaný škrob.
6. Superabsorpční materiál podle nároku 4 nebo 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že bazický polymer znamená zesíťovaný polyakrylát, hydrolyzovaným akrylonitrilem roubovaný škrob, škrobový polyakrylát nebo kopolymer isobutylenu s anhydridem kyseliny maleinové.
7. Superabsorpční materiál podle nároku 6, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že bazický polymer znamená škrobový polyakrylát nebo zesíťovaný polyakrylát.
8. Superabsorpční materiál podle kteréhokoliv z předcházejících nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční skupiny kationtového superabsorbentu znamenají primární, sekundární nebo terciární aminové skupiny nebo kvarterní amoniové skupiny, s výhodou kvarterní amoniové skupiny.
9. Superabsorpční materiál podle nároku 8, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že funkční skupiny jsou připojeny na polysacharidový bazický polymer.
10. Superabsorpční materiál podle nároku 8, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že funkční skupiny jsou připojeny na polymer jednotek obecného vzorce I



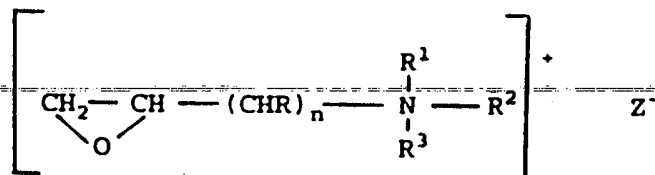
v němž R^1 a R^2 znamenají nezávisle na sobě popřípadě substituovanou nasycenou uhlovodíkovou skupinu nebo arylovou skupinu.

11. Superabsorpční materiál podle nároku 10, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že nasycená uhlovodíková skupina nebo arylová skupina může být substituována jedním nebo více vhodnými substituenty, které jsou vybrány ze skupiny sestávající z karboxylové, esterové ($-\text{CO}_2\text{R}$), hydroxylové, etherové ($-\text{O}-\text{R}$), sulfátové, sulfonátové, primární, sekundární a terciární aminové a kvarterní amoniové skupiny.
12. Superabsorpční materiál podle nároku 10 nebo 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že skupiny R^1 a R^2 a skupina R v esterových a etherových substituentech znamenají skupiny s 1 až 20, výhodněji s 1 až 6 atomy uhlíku.
13. Superabsorpční materiál podle nároku 12, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že R^1 , R^2 i R znamená methylovou skupinu.
14. Superabsorpční materiál podle kteréhokoliv z nároků 10 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že X znamená halogenidový, dusičnanový, fosforečnanový, dusitanový, uhličitánový, hydrogenuhličitánový, boritanový, síranový nebo karboxylový anion.
15. Superabsorpční materiál podle nároku 14, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že X znamená chloridový nebo hydroxidový anion.
16. Superabsorpční materiál podle kteréhokoliv z nároků 10 až

- 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kationtový superabsorbent znamená polymer jednotek dimethyldiallyl-amoniumchloridu nebo dimethyldiallylamoniumhydroxidu.
17. Superabsorpční materiál podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že monomer znamená dimethyldiallyl-amoniumchlorid.
18. Superabsorpční materiál podle kteréhokoliv z nároků 2, 8 nebo 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kationtový superabsorbent znamená polysacharidový superabsorbent získaný reakcí vláknitého polysacharidu s nadbytkem kvarterní amoniové sloučeniny obsahující alespoň jednu skupinu schopnou reagovat s polysacharidovými hydroxylovými skupinami a se stupněm substituce 0,5 až 1,1.
19. Superabsorpční materiál podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že amoniová sloučenina znamená sloučeninu obecného vzorce

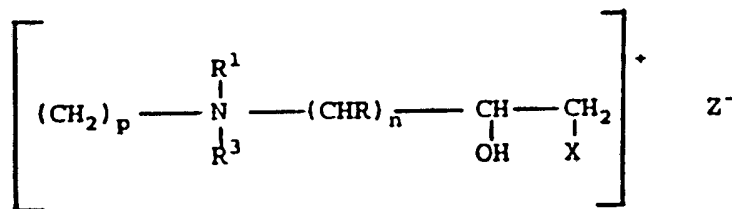


nebo

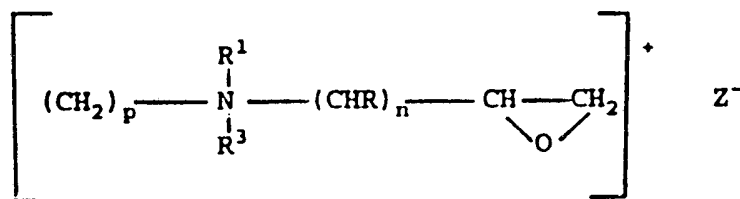


v nichž n znamená číslo od 1 do 16, X znamená atom halogenu, Z znamená anion, jako je halogenid nebo hydroxyl, a R, R¹, R² a R³, které mohou znamenat stejnou nebo různou skupinu, znamenají atom vodíku, alkylovou, hydroxyalkylo-

vou, alkenylovou nebo arylovou skupinu a R_2 může dále znamenat zbytek obecného vzorce



nebo



v nichž p znamená číslo od 2 do 10 a n , R , R^1 , R^3 , X a Z znamenají jako shora uvedeno.

20. Superabsorpční materiál podle kteréhokoliv z nároků 1, 2, 8 nebo 9, vyznačující se tím, že kationtový superabsorbent znamená kationtový polysacharid se superabsorpčními vlastnostmi, tento polysacharid je substituován kvarterními amoniiovými skupinami a má ds alespoň 0,5, při čemž tento polysacharid je zesíťován v dostatečném rozsahu tak, aby zůstal nerozpustný ve vodě.
21. Superabsorpční materiál podle kteréhokoliv z nároků 1, 2, 8 nebo 9, vyznačující se tím, že kationtovým superabsorbentem je ve vodě bobtnatelný a ve vodě nerozpustný polymer obsahující jednotky odvozené od monomeru diallylové kvarterní amoniiové sole, zesíťovaný vhodnou polyfunkční vinylovou sloučeninou, při čemž tento polymer se vyrábí kationtovou polymerací ve vodné fázi s volně radikálovým katalyzátorem.
22. Superabsorpční materiál podle kteréhokoliv z nároků 1 až 21, vyznačující se tím, že poměr anion-

tového a kationtového superabsorbentu je v rozmezí od 3:1 do 1:5, vztaženo na jednotky monomeru, výhodněji 2:1 až 1:2.

23. Použití superabsorpčního materiálu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 22 pro absorbování vodných kapalin obsahujících elektrolyt.
24. Použití superabsorpčního materiálu podle nároku 23, v němž vodná kapalina obsahující elektrolyt znamená menses nebo moč.
25. Použití superabsorpčního materiálu podle nároku 23 nebo 24, v němž superabsorbent je obsažen ve vložkách nebo plenkách.

Zastupuje: