

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

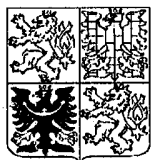
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1406-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **13. 11. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **10.11.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94TO/889**

(33) Země priority: **IT**

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

(86) PCT číslo: **PCT/US95/14678**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/15180**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 J 5/02

(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:

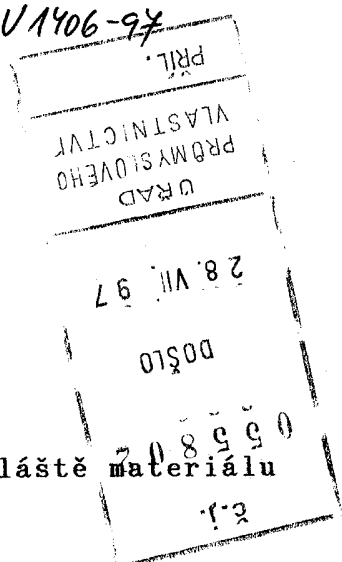
Superabsorpční materiál

(57) Anotace:

Superabsorpční materiál tvořený kombinací
1) aniontového superabsorbentu, jehož 20 až
100 % funkčních skupin je ve formě volné ky-
seliny a 2) anexu, jehož 20 až 100 %
funkčních skupin je v zásadité formě, je ob-
zvláště vhodný pro absorpci vodných kapalin
obsahujících elektrolyt, jako jsou menses a
moč.

CZ 1406-97 A3

PV 1406-97



Superabsorpční materiál

Oblast techniky

Vynález se týká absorpčního materiálu, zvláště materiálu typu označovaného jako superabsorbent.

Dosavadní stav techniky

Látkami označovanými běžně jako "superabsorbenty" jsou zpravidla mírně zesítené hydrofilní polymery. Polymery se mohou lišit svojí chemickou povahou, mají však společnou vlastnost, že jsou schopné absorbovat a zadržovat i za mírného tlaku množství vodných kapalin v několikanásobku své vlastní hmotnosti. Například zpravidla mohou superabsorbenty absorbovat až stonásobek své vlastní hmotnosti nebo dokonce ještě větší množství destilované vody.

Superabsorbenty byly již navrženy pro různá průmyslová použití, kde se může využívat jejich schopnosti absorbovat vodu a/nebo ji zadržovat; příkladně se uvádí zemědělství, stavební průmysl, výroba alkalických baterií a filtrů. Nejdůležitějším oborem použití superabsorbentů je však výroba hygienických a/nebo sanitárních produktů, jako jsou sanitární polštářky pro jedno použití a plenky pro jedno použití pro děti nebo pro inkontinentní dospělé osoby. V takových hygienických a/nebo sanitárních produktech se superabsorbentů používá obecně spolu s celulóзовými vlákny k absorpci tělesných kapalin, například menses nebo moči. Avšak absorpční kapacita superabsorbentů pro tělesné kapaliny je dramaticky nižší než pro deionizovanou vodu. Je to pravděpodobně způsobeno obsahem elektrolytu v tělesných kapalinách a tento jev se často označuje jako "otrava solí".

Charakteristiky absorpce a zadržování vody superabsorbenty jsou způsobeny obsahem ionizovatelných funkčních skupin ve struktuře polymeru. Těmito skupinami jsou zpravidla karbo-

xylové skupiny, jejichž vysoký podíl je ve formě solí, když je polymer suchý, které však disociují a solvují po styku s vodou. V disociovaném stavu má polymerní řetězec řadu funkčních skupin vázaných na řetězec, přičemž tyto skupiny mají stejný elektrický náboj a proto se navzájem odpuzují. To vede k expanzi polymerní struktury, která opět umožňuje další absorpci molekul vody, i když tato expanze je omezována sesítním polymerní struktury, které musí být dostatečné, aby nedocházelo k rozpouštění polymeru. Předpokládá se, že výrazné množství elektrolytu ve vodě brání disociaci funkčních skupin a vede k jevu označovanému jako otrava solí.

Jsou známy pokusy působit proti jevu otravy solí a zlepšovat charakteristiky superabsorbentů v absorpčním elektrolytu obsahujícím kapaliny, jako menses a moč. Například japonská zveřejněná přihláška vynálezu číslo OPI 57-45057 popisuje absorbent, který obsahuje směs superabsorbentu, například zesítněného polyakrylátu, s ionexovou pryskyřicí v práškové nebo v granulované formě. Evropský patentový spis číslo Ep-A-0210756 popisuje strukturu absorbentu a anex, popřípadě spolu s katexem, přičemž oba ionexy jsou ve vláknité formě. Kombinace superabsorbentu s ionexem má snížit jev otravy solí použitím ionexu obecně jako kombinace anexu a katexu, ke snížení obsahu soli v kapalině. Ionex nemá přímý vliv na charakteristiky superabsorbentu, přičemž ionex není schopen dostatečně snižovat obsah soli, aby se dosáhlo žádané celkové absorpční kapacity kombinace. Kromě toho, že jsou ionexy drahé, nemají jako takové žádnou absorpční kapacitu a proto působí jako ředidlo superabsorbentu.

Vynález se proto zaměřuje na odstranění nedostatků známého stavu techniky a na zlepšení charakteristik superabsorbentu v přítomnosti elektrolytu, například v případě menses a moči.

Podstata vynálezu

Superabsorpční materiál spočívá podle vynálezu v tom, že je tvořen kombinací

- 1) aniontového superabsorbentu, jehož 20 až 100 % funkčních skupin je ve formě volné kyseliny a
- 2) anexu, jehož 20 až 100 % funkčních skupin je v zásadité formě.

Aniontový superabsorbent má s výhodou 50 až 100 % a zvláště s výhodou v podstatě 100 % funkčních skupin je ve formě volné kyseliny.

Anex má s výhodou v podstatě 100 % funkčních skupin v zásadité formě.

Jak shora uvedeno, aniontové superabsorbenty mají mít funkční skupiny ve formě soli před tím, než mají působit jako superabsorbenty. Obchodně dostupné superabsorbenty jsou zpravidla dostupné ve formě soli. Nyní se s překvapením zjistilo, že kombinace aniontového absorbentu ve formě volné kyseliny s anexem v zásadité formě je zvláště účinná jakožto superabsorbent v případě roztoků obsahujících elektrolyt, jako jsou například menses a moč.

Jakkoliv není záměrem vázat vynález na nějakou teorii, vysvětluje se dvojnásobný účinek superabsorbentu podle vynálezu při styku s roztokem obsahujícím elektrolyt následovně:

1. aniontový superabsorbent se převádí z neabsorpční formy do solné formy, ve které působí jako superabsorbent a
2. konverze aniontového superabsorbentu na formu soli má deionizační působení na roztoky, což podporuje anex.

Obecně se aniontové superabsorbenty nechovají jako ionexy v tom smyslu, že styk materiálu v kyselé formě s roztokem obsahujícím elektrolyt nevede ke konverzi na formu soli. Funkč-

ními skupinami anionických superabsorbentů jsou zpravidla karboxylové skupiny, které působí jako slabá kyselina, která ne-disociuje například při vnesení do roztoku chloridu sodného. Obsah anexu však váže chloridové ionty z roztoku chloridu sodného a tím posouvá rovnováhu ve prospěch konverze aniontového superabsorbentu na formu soli.

Tato konverze aniontového superabsorbentu na formu soli při styku s roztokem obsahujícím elektrolyt a vázání sodíkových iontů anexem mají výrazné odsolovací působení na roztok a tím zlepšují užitkové vlastnosti superabsorbentu odstraňováním jevu otravy solí. Na rozdíl od použití ionexové pryskyřice k odsolení roztoku v kombinaci se superabsorbentem, který je již v podobě soli (japonská zveřejněná přihláška vynálezu číslo OPI 57-45057 a evropský patentový spis číslo EP-A-0210756, jak shora uvedeno) má superabsorbent v kyselé formě také odsolovací působení na roztok. To umožňuje mnohem větší odsolení než použití ionexu a superabsorbentu ve formě soli. Připomíná se, že působení elektrolytu v roztoku na absorpční kapacitu superabsorbentu pro roztok není lineární, takže absorpční kapacita neklesá pravidelně se vzrůstajícím obsahem soli. Nad určitým oborem koncentrací je možné poměrně velké zvýšení absorpční kapacity při poměrně malém snížení obsahu soli v roztoku.

Anexovým superabsorbentem může být jakákoliv materiál se superabsorpčními vlastnostmi, který má aniontové funkční skupiny, jmenovitě skupiny sulfonové, sulfátové, fosfátové nebo karboxylové. Výhodnými funkčními skupinami jsou skupiny karboxylové. Obecně jsou funkční skupiny vázány na mírně zesíťovaný akrylový základní polymer. Například může být základním polymerem polyakrylamid, polyvinylalkohol, kopolymer ethylenu a maleinanhydridu, polyvinylether, polyvinylsulfonová kyselina, polyakrylová kyselina, polyvinylpyrrolidon a polyvinylmorpholin. Může se také používat kopolymerů těchto monomerů. Polymerů na bázi škrobu a celulózy se rovněž může používat, přík-

ladně se uvádějí hydroxypropylcelulóza, karboxymethylcelulóza a škroby roubované akrylem. Jako výhodné základní polymery se uvádějí zesítěné polyakryláty, hydrolyzované škroby roubované akrylonitrilem, škrobové polyakryláty a kopolymery isobutylenu a maleinanhydridu. Obzvláště výhodnými jsou polyakryláty škrobu a zesítěné polyakryláty.

Funkčními skupinami jsou obecně karboxylové skupiny.

Pro celulózové deriváty je stupeň substituce (DS) derivátu s funkčními skupinami definován počtem funkčních skupin (obecně karboxylových skupin) na anhydroglukózovou jednotku celulózy. Stupeň substituce je obecně 0,1 až 1,5. Obdobným způsobem je definován stupeň substituce pro syntetické polymery jako počet funkčních skupin na jednotku monomeru nebo komonomeru. Stupeň substituce je obecně 1, například jedna karboxylová skupina na jednotku monomeru polyakrylátu.

Četné aniontové superabsorbenty jsou obchodně dostupné. Příkladně se uvádějí Favor 922 (Stockhausen), Sanwet IM 1500 (Sanyo), AQU D3236 (Aqualon Company [Hercules]) nebo DOW 2090 (DOW). Obzvláště výhodným superabsorbentem je Favor 922 (Stockhausen). Obchodně dostupné superabsorbenty jsou obecně ve formě soli a musejí se převádět na formu volné kyseliny pro použití podle vynálezu například následujícím způsobem:

Příprava produktu Favor 922

Do kádinky o obsahu 1 litr se vnese 10 g Favoru 922 a nechá se bobtnat s 500 ml destilované vody za stálého míchání magnetickým míchadlem a magnetickou tyčinkou. Za stálého míchání se přidá 250 ml kyseliny chlorovodíkové 0,01M a po 30 minutách se gel odfiltruje za použití filtru z pojené textilie. Okyselení a filtrace se opakuje tak dlouho, až se v promyvací vodě nedokáží již žádné sodíkové ionty (obsah sodíkových iontů se může stanovit potenciometrickým způsobem za použití selektivní elektrody citlivé na sodík). Nakonec se gel

promývá destilovanou vodou k odstranění nadbytku kyseliny a gel se vysuší v píce o teplotě 60 °C provětrávané vzduchem v průběhu 10 hodin. Získaný vysušený polymer se označuje jako Favor H.

Iontová výměna je reversibilní výměna iontů mezi pevnou látkou a kapalinou, přičemž nedochází k setrvalé změně struktury pevné látky, která je ionexem.

K iontové výměně dochází v četných látkách, jako jsou například silikáty, fosfáty, fluoridy, humus, celulóza, vlna, proteiny, oxid hlinitý, pryskyřice, lignin, buňky, sklo, síran barnatý a chlorid stříbrný.

Těchto látek se však používalo pro ionexy, kdy nejde o výměnu iontů mezi kapalinou a pevnou látkou. Ionexová výměna se průmyslově využívá od roku 1910, kdy se zavedla pro změkčování vody použitím přírodních a později syntetických zeolitů.

Zavedení syntetických organických ionexových pryskyřic v roce 1935 byl výsledek syntézy fenolických kondenzačních produktů obsahujících buď sulfonové skupiny nebo aminoskupiny, kterých se může používat pro reversibilní výměnu kationtů a aniontů.

Anorganické ionexové materiály zahrnují jak přírodně se vyskytující materiály, jako jsou přírodní zeolity (například clinoponit), nečištěné písky a hlínka (například ze skupiny montmorillonitu), tak syntetické produkty, jako jsou gelové zeolity, vodné oxidy několikamocných kovů a nerozpustné soli několikasytných kyselin s několikamocnými kovy.

Syntetické organické produkty zahrnují katexové a anionexové pryskyřice silného a slabého typu.

Schopnost slabě zásaditých pryskyřic absorbovat kyseliny

závisí na jejich vlastní bazicitě a na hodnotě pH zahrnuté kyseliny.

V závislosti na povaze aminové funkční skupiny se získají nejrůznější pryskyřice. Funkční skupiny primárních, sekundárních a terciárních aminů nebo jejich směsi se mohou začlenit do různých struktur od epichlorhydrinaminových kondenzátů a akrylových polymerů po kopolymery styrenu a divinylbenzenu (DVB).

Tyto pryskyřice mají dobrou kapacitu pro absorpci silné kyseliny, jsou však omezeny kinetikou.

Silně zásadité anexové pryskyřice zvláště na bázi styren-divinylbenzenových kopolymerů jsou označovány jako typ I a II. Typ I je kvarternizovaný aminový produkt, vyráběný reakcí trimethylaminu s kopolymerem po chlormethylaci chlormethylmethyletherem (CMME).

Funkční skupina typu I je nejsilněji zásaditá dostupná funkční skupina a má největší afinitu pro slabé kyseliny, které se obvykle odstraňují v průběhu procesů demineralizace vody (například odstraňováním křemičité a uhličité kyseliny).

Funkční skupina typu II se získá reakcí styrendivinylbenzenového kopolymeru s dimethylethanolaminem. Tento kvarterní amin má nižší zásaditost než pryskyřice typu I, však dostatečnou k odstranění aniontů slabé kyseliny pro většinu aplikací.

Kvarterní amoniová funkční skupina byla zavedena do pyridinových a akrylátových polymerů s omezeným průmyslovým použitím.

Anexy jsou s výhodou anexové pryskyřice obsahující funkční skupiny v zásadité formě. Jakožto vhodné funkční skupiny se

uvádějí aminoskupiny, to je skupiny primárních, sekundárních a terciárních aminů a kvarterní amoniové skupiny.

Anexové pryskyřice jsou obchodně dostupné a podle vynálezu se může používat anexových pryskyřic ze souboru zahrnujícího následující pryskyřice:

Amberlite IRA 400, což je silná anexová pryskyřice mající kvarterní amoniové skupiny, která je dostupná v chloridové formě. Pro použití podle vynálezu je nutné převést ji na OH⁻ formu, například zpracováním roztokem hydroxidu sodného v chromatografickém sloupci a promytím destilovanou vodou. Celková výměnná kapacita je 3,8 mekv/g suché pryskyřice.

Amberlite IR1 68, což je slabá anexová pryskyřice mající terciární aminové funkční skupiny, která je dostupná ve formě volné zásady. Celková výměnná kapacita je 5,6 mekv/g suché pryskyřice. Amberlitová ionexová pryskyřice je obchodní jméno produktu společnosti Rohn.

Ionex typ III společnosti Merck, což je silná anexová pryskyřice s ionexovou výměnnou kapacitou 5 mekv/g pryskyřice.

Ionex typ II společnosti Merck, což je slabá anexová pryskyřice s ionexovou výměnnou kapacitou 5 mekv/g pryskyřice.

Výhodnou anexovou pryskyřicí je Duolite A-102-OH (Diamprosim, Francie), což je silná anexová pryskyřice mající kvarterní amoniové funkční skupiny. Ionexová kapacita je 1,3 mekv/ml. Jinými vhodnými anexovými pryskyřicemi jsou produkty společnosti Rohn a Merck.

Obecně hmotnostní poměr aniontového superabsorbentu ke anexu je 1:20 až 1:1, s výhodou 1:2 až 1:4 v závislosti na molekulové hmotnosti a na iontoměničové kapacitě.

Absorpční materiál podle vynálezu je zvláště vhodný pro účely, kdy je nutné absorbovat vodné kapaliny obsahující elektrolyt. Jakožto příklady takových kapalin se uvádějí zvláště menses a moč a absorpčního materiálu se může používat jakožto náplně menstruačních vložek a plenek obecně ve směsi s vláknitým absorpčním materiálem, jako je celulózová cupanina. Pro tento účel může být absorbent podle vynálezu ve formě granulí nebo vláken.

Absorpční materiál podle vynálezu má obzvláště dobrou absorpční schopnost pro vodné kapaliny obsahující elektrolyt, jak je níže doloženo v následujících příkladech testy, provedenými za použití solanky (1% roztok chloridu sodného) a syntetické moče.

Vynález blíže objasňují, nijak však neomezují následující příklady praktického provedení, přičemž jsou díly a procenta míněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava produktu Favor H^+

Do kádinky o obsahu 1 litr se vnese 10 g Favoru 922 a nechá se bobtnat s 500 ml destilované vody za stálého míchání magnetickým míchadlem a magnetickou tyčinkou. Za stálého míchání se přidá 250 ml kyseliny chlorovodíkové 0,01M a po 30 minutách se gel odfiltruje za použití filtru z pojené textilie. Okyselení a filtrace se opakují tak dlouho, až se v promývací vodě nedokáží již žádné sodíkové ionty (obsah sodíkových iontů se může stanovit potenciometrickým způsobem za použití selektivní elektrody citlivé na sodík). Nakonec se gel promývá destilovanou vodou k odstranění nadbytku kyseliny a gel se vysuší v pícce o teplotě 60 °C provětrávané vzduchem

v průběhu 10 hodin. Získaný vysušený polymer se označuje jako Favor H.

2. Srovnávací zkoušky absorpce kapalin

Provádí se zkouška k doložení, že ve styku s vodným roztokem solanky anexová pryskyřice v zásadité formě spolu aniontovým superabsorbentem ve formě kyseliny působí jako anionty a kationty měnicí směs a tím dochází k deionizaci solankového roztoku. Aniontový superabsorbent se pak převádí na formu soli a má zlepšené absorpční charakteristiky v důsledku nízkého obsahu soli v roztoku.

Do styku se uvede 1% roztok chloridu sodného (150 ml) a anexová pryskyřice A102 OH (3,9 g) ve 250 ml kádince na dobu dvou hodin za stálého míchání. Tento stupeň umožňuje náhradu chloridových iontů v roztoku hydroxidovými ionty z pryskyřice. Roztok se odtáhne Pasteurovou pipetou a převede se do jiné 250 ml kádinky, obsahující 0,25 g Fvoru H za míchání. Přidávání se ukončí, jakmile gel již více nebobtná. V této chvíli se gel umístí do malého obalu "čajového sáčku" z pojené textilie a absorpční schopnost po odstředování 60 x g po dobu 10 minut se stanoví tímto způsobem:

$$A = (W_{mokra} - W_{sucha})/G$$

kde znamená

A absorpční schopnost po odstředění v g/g

W_{mokra} hmotnost obálky obsahující mokrý AGM po odstředění v g

W_{sucha} hmotnost obálky obsahující suchý AGM po odstředění v g

G hmotnost AGM použitého při zkoušce v g.

Výsledky zkoušky jsou v následující tabulce I (ve sloupci II je uvedeno množství v g)

Tabulka I

	II	Zadržování vody g/g			
		deionizovaná voda		1% roztok NaCl	
		H ₂ O	1% NaCl	H ₂ O	1% NaCl
(A) Favor H ⁺	0,25	30		3	
(B) Favor Na ⁺	0,25	400		40	
(C) Anexová pryskyřice					
(A-102-OH)	3,90	-		0,29	
(D) Favor H ⁺	0,25				
+ A-102-OH	+ 3,9	-		100	

Z dosažených výsledků vyplývá, že aniontový superabsorbent v kyselé formě Favor H⁺ vykazuje sám o sobě velmi malou absorpci v 1% roztoku chloridu sodného. Favor Na⁺ vykazuje určitou absorpci avšak mnohem menší než v deionizované vodě. Anexová pryskyřice nevykazuje v podstatě žádnou absorpci. Avšak v kombinaci s anexem v zásadité formě (A-102-OH) vykazuje Favor H⁺ podstatné zvýšení absorpční schopnosti ve srovnání s Favorem Na⁺.

Připomíná se také, že 1% roztok chloridu sodného představuje přísný test superabsorbentu. Publikované studie dokládají, že se obsah soli v moči mění v závislosti na četných faktorech, avšak 1 % znamená maximum, se kterým se v praxi setkáváme.

Průmyslová využitelnost

Superabsorbentový materiál tvořený kombinací aniontového superabsorbentu, jehož 20 až 100 % funkčních skupin je ve formě volné kyseliny a anexu, jehož 20 až 100 % funkčních skupin je v zásadité formě je vhodný pro savé produkty zvláště pro menstruační vložky a pro plenky pro inkontinentní osoby.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Superabsorpční materiál v y z n a č u j í c í s e tím, že je tvořen kombinací
- 1) aniontového superabsorbentu, jehož 20 až 100 % funkčních skupin je ve formě volné kyseliny a
 - 2) anexu, jehož 20 až 100 % funkčních skupin je v zásadité formě.
2. Superabsorpční materiál podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e tím, že aniontový superabsorbent má 50 až 100 % a zvláště s výhodou v podstatě 100 % funkčních skupin ve formě volné kyseliny a anex má 50 až 100 % a zvláště v podstatě 100 % funkčních skupin v zásadité formě.
3. Superabsorpční materiál podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e tím, že funkčními skupinami aniontového superabsorbentu jsou skupiny sulfonové, sulfátové, fosfátové nebo karboxylové.
4. Superabsorpční materiál podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e tím, že funkčními skupinami aniontového superabsorbentu jsou karboxylové skupiny.
5. Superabsorpční materiál podle nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e tím, že funkční skupiny jsou vázány na základní polymer ze souboru zahrnujícího polyakrylamid, polyvinylalkohol, kopolymer ethylenu a maleinanhydridu, polyvinyl-ether, polyvinylsulfonovou kyselinu, polyakrylovou kyselinu, polyvinylpyrrolidon, polyvinylmorfolin a jejich kopolymery a polymery na bázi škrobu a celulózy.
6. Superabsorpční materiál podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e tím, že základním polymerem na bázi škrobu nebo celulózy je hydroxypropylcelulóza, karboxymethylcelulóza

nebo škrob roubovaný akrylem.

7. Superabsorpční materiál podle nároku 5 nebo 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že základním polymerem je zesítěný polyakrylát, hydrolyzovaný akrylonitril roubovaný škrobem, polyakrylát škrobu nebo polymer isobutylenu a maleinanhydridu.

8. Superabsorpční materiál podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že základním polymerem je polyakrylát škrobu nebo zesítěný polyakrylát.

9. Superabsorpční materiál podle nároku 1 až 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že funkčními skupinami anexové pryskyřice jsou primární, sekundární a terciární aminoskupiny nebo kvarterní amoniové skupiny.

10. Superabsorpční materiál podle nároku 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hmotnostní poměr aniontového superabsorbentu k anexu je 1:20 až 1:1.

11. Superabsorpční materiál podle nároku 1 až 10, použitelný pro absorpci vodných kapalin obsahujících elektrolyt.

12. Superabsorpční materiál podle nároku 11, použitelný pro absorpci menses nebo moče.