FI000108455B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 108455 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **31.01.2002**

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08F 251/00, 283/06, B01J 20/24, A61L 15/28

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **925421**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **27.11.1992**

(24) Alkupäivä - Löpdag **27.11.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **31.05.1993**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

30.11.1991 DE 4139613 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •**Cassella Aktiengesellschaft,** Hanauer Landstrasse 526, 60386 Frankfurt/Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •**Kussmaul,Ulrich,** Tannenweg 39a, 6367 Karben 1, SAKSA, (DE)
2 •**Mayer,Manfred,** Königsberger Strasse 8, 6272 Niedernhausen, SAKSA, (DE)
3 •**Stüven,Uwe,** Im Hopfengarten 35, 6232 Bad Soden, SAKSA, (DE)
4 •**Riegel,Ulrich,** Steinäckerstrasse 6, 6000 Frankfurt/Main 60, SAKSA, (DE)
5 •**Engelhardt,Friedrich,** Hünfelder Strasse 20, 6000 Frankfurt/Main 60, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

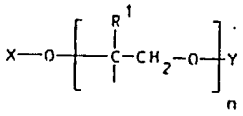
Hydrofiilisiä turpoamiskykyisiä oksaspolymeereja
Hydrofila svällbara ymppolymerer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 96218 (C08F 283/06)

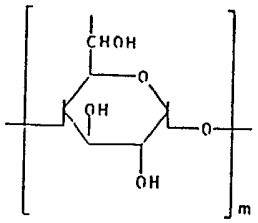
(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee hydrofiilisiä, turpoavia oksaspolymeereja, jotka sisältävät tilastollisesti jakautuneena 0,5 - 50 paino-% tähteitä, joilla on yleinen kaava I



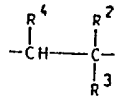
(I)

ja tähteitä, joilla on yleinen kaava II



(II)

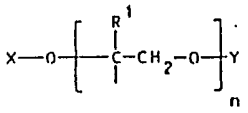
49 - 99 paino-% happaman ryhmän sisältäviä tähteitä, joilla on yleinen kaava III



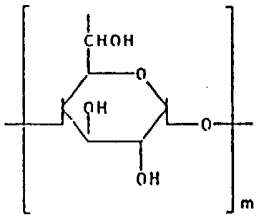
(III)

ja 0,1 - 2 paino-% verkkoutusainetähteitä, jotka ovat peräisin monomeereistä, joissa on vähintään kaksi olefiinisesti tyydyttämätöntä kaksoissidosta, jolloin tähteet R^1 - R^4, X ja Y sekä n ja m on määritelty patenttivaatimuksessa 1, näiden valmistusta ja käyttöä veden ja vesiliuosten absorptioaineena.

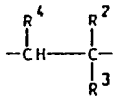
Uppfinningen avser hydrofila, svällbara ymppolymerisat, vilka i statistisk fördelning innehåller 0,5 - 50 vikt-% rester med den allmänna formeln I och rester med den allmänna formeln II, 49 - 99 vikt-% rester med den allmänna formeln (III), vilka innehåller en sur grupp, och 0,1 - 2 vikt-% rester av ett förnätande medel, vilka härstammar från monomerer med åtminstone två olefiniskt omättade dubbelbindningar, varvid resterna R^1 - R^4, X och Y samt n och m har den i patentkravet 1 angivna betydelsen, deras framställning och användning som absorptionsmedel för vatten och vattenhaltiga lösningar.



(I)



(II)



(III)

Hydrofiilisiä turpoamiskykyisiä oksaspolymeereja

Esillä oleva keksintö koskee hydrofiilisiä turpoamiskykyisiä oksaspolymeraatteja, niiden valmistusta ja käyttöä absorptioaineina vedelle ja vesiliuoksille, esimerkiksi hygieniatuotteissa, maaperän parannukseen tai suodatuksen apuaineina.

Turpoavia polymeerejä, jotka absorboivat vesiliuoksia, käytetään tamponien, vauvanvaippojen, naisten siteiden ja muiden hygieniatuotteiden valmistukseen samoin kuin vettäpidättävänä aineena maatalouden puutarhanhoidossa.

Tämän tyyppisiin tunnettuihin absorptiohartseihin kuuluvat verkkoutettu karboksimetyylisellu loosa, osittain verkkoutettu polyalkyleenioksidi, tärkkelys-akryylinitriili-oksaskopolymeerien hydrolysaatit, osittain verkkoutetut polyakryylihapposuolat tai myös oksaspolymeraatit, jollaisia esitetään julkaisussa EP-A 400 238.

Nämä tunnetut polymeraatit osoittavat kauttaaltaan epäkohtia erityisesti elektrolyytin vesiliuoksen samoin kuin veren ja virtsan absorption osalta.

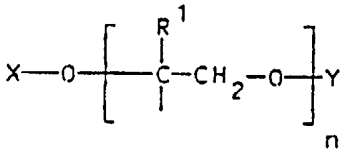
Suuren absorptiokyvyn yhteydessä saavutetaan nykyisen tekniikan tason mukaan turvonneiden polymeeriosasten liian vähäiset geelilujuudet. Muodostuu tahmeita massoja, jotka huonontavat näin valmistettujen tuotteiden imukykyä.

On tunnettua, että lisäämällä verkkoutustiheyttä voidaan suurentaa geelilujuutta samoin kuin nesteen vastaanoton nopeutta, vaikkakin tämän johdosta absorptiokyky heikkenee samanaikaisesti. Tämä menettelytapa on sikäli ei-toivottava kun absorptiokyky on polymeerin tärkein ominaisuus.

Tunnetuilla polymeraateilla on lisäksi taipumusta takertua kuumiin teräspintoihin, esimerkiksi kuivaustelojen pintoihin, mikä vaikeuttaa huomattavasti kuivausta. Tällaisia polymeraatteja ei voida erityisesti kuivattaa riittävän suurella nopeudella.

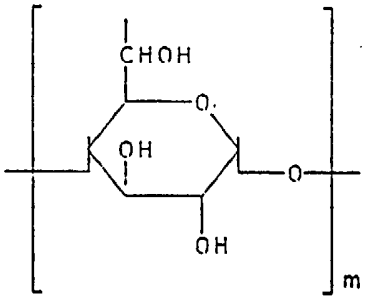
Esillä olevan keksinnön tehtävänä on valmistaa modifioituja polymeerejä, jotka absorboivat vesiliuoksia ja joilla on suuri absorptionopeus, muodostavat turvonneessa tilassa suuren geelilujuuden omaavia ei-tahmautuvia hydrogeeliosasia ja niillä ei ole taipumusta takertua kiinni kuumiin teräspintoihin.

Esillä oleva keksintö koskee hydrofiilisiä, turpoavia oksaspolymeraatteja, jotka sisältävät tilastollisesti jakautuen 0,5 - 50 paino-% tähteitä, joilla on yleinen kaava I



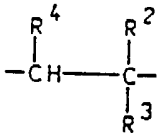
(I)

ja tähteitä, joilla on yleinen kaava II



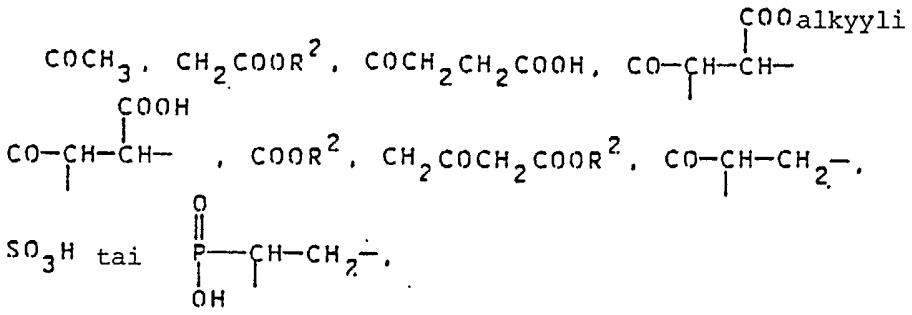
(II)

49 - 99 paino-% happaman ryhmän sisältäviä tähteitä, joilla on yleinen kaava III

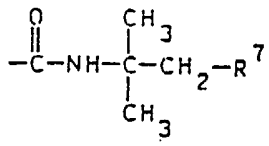


(III)

ja 0,1 - 2 paino-% verkkouttajan tähteitä, jotka ovat peräisin monomeereistä, joissa on vähintään 2 olefiinisesti tyydyttämätöntä kaksoissidosta, jolloin X tarkoittaa (C_{1-22})-alkyyliä, aryyliä, aralkyyliä tai symbolia Y, Y tarkoittaa tähdettä



n ja m ovat toisistaan riippumatta lukuja väliltä 2 - 300, R^1 tarkoittaa vetyä tai metyyliä, R^2 tarkoittaa toisistaan riippumatta vetyä, metyyliä tai etyyliä, R^3 tarkoittaa karboksyyliryhmää, sulfonyyliryhmää, fosfonyyliryhmää, joka voi mahdollisesti olla esteröity alkanolin kanssa, jossa on 1 - 4 hiiliatomia, tai ryhmää, jolla on kaava



jossa R^7 tarkoittaa sulfonyyliryhmää tai fosfonyyliryhmää, R^4 tarkoittaa vetyä, metyyliä, etyyliä tai karboksyyliryhmää.

Keksinnön mukaiset edulliset tuotteet sisältävät 0,5 - 20 paino-% yleisten kaavojen I ja II mukaisia tähteitä, 79 - 99 paino-% yleisen kaavan III mukaisia tähteitä ja 0,1 - 1,8 paino-% verkkouttavia rakenteita, jotka

ovat lähtöisin monomeereistä, joissa on vähintäin kaksi olefiinisesti tyydyttämätöntä kaksoissidosta.

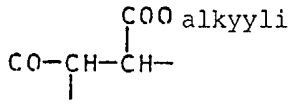
Keksinnön mukaiset erityisen edulliset tuotteet sisältävät 1 - 15,5 paino-% yleisten kaavojen I ja II mukaisia tähteitä, 83 - 98,5 paino-% yleisen kaavan III mukaisia tähteitä ja 0,3 - 1,5 paino-% verkkouttavia rakenteita, jotka ovat lähtöisin monomeereistä, joissa on vähintään kaksi olefiinisesti tyydyttämätöntä kaksoissidosta.

Yleisten kaavojen I ja II mukaisten tähteiden painosuhde on edullisesti välillä 1 : 99 - 99 : 1. Yleisten kaavojen I ja II mukaisten tähteiden painosuhde on erityisen edullisesti 50 : 50, jos yleisten kaavojen I ja II mukaisten tähteiden summan osuus koko polymeraatista on pienempi kuin 10 paino-%, ja välillä 10 : 90 - 25 : 75, jos yleisten kaavojen I ja II mukaisten tähteiden summan osuus koko polymeraatista on 10 - 50 paino %.

Keksinnön mukaisissa oksaskopolymeraateissa voivat yleisen kaavan I mukaiset tähteet olla kaikki rakenteeltaan samanlaisia, mutta ne voivat kuitenkin myös olla keskenään erilaisia tähteen R^1 ja/tai luvun n osalta. Niinpä voivat symbolin R^1 osalta vety ja metyyli vaihdella tilastollisella tavalla, mutta polymeerissä voi kuitenkin olla myös suurempia osia, joissa R^1 tarkoittaa kulloinkin vain vetyä tai vain metyyliä.

X:n tarkoittamassa aryylissä on edullisesti 3 - 8 hiiliatomia ja se tarkoittaa erityisen edullisesti fenyyliä, tert.-butyyli-fenyyliä ja nonyylifenyyliä. X:n tarkoittamassa aralkyylissä on edullisesti 3 - 8 hiiliatomia aryylitähteessä ja 1 - 22 hiiliatomia alkyylitähteessä.

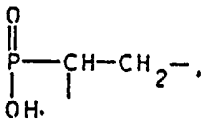
Y:n tarkoittaman tähteen



alkyyliryhmässä on edullisesti 1 - 22 hiiliatomia.

Y tarkoittaa edullisesti tähteitä

$COCH_3$, CH_2COOR^2, $COCH_2CH_2COOH$, $COOR^2$, $CH_2COCH_2COOR_2$ ja



Yleisen kaavan II mukaiset tähteet ovat peräisin tärkkelyksestä vast. tärkkelyksen hajoamistuotteista.

Yleisen kaavan III mukaisissa tähteissä tarkoittaa R^2 edullisesti vetyä tai metyyliä. R^3 tarkoittaa edullisesti karboksyyliryhmää, sulfonyyliryhmää tai fosfonyyliryhmää. Erityisen edullinen on karboksyyliryhmä. R4 tarkoittaa edullisesti vetyä.

Mainitut verkkouttavat rakenteet voivat olla peräisin kaikista sopivista monomeereistä, joissa on vähintään kaksi olefiinisesti tyydyttämätöntä kaksoissidosta.

Sopivia monomeerejä ovat esimerkiksi yhdisteet, jotka sisältävät kaksi alkenyyliryhmää, esimerkiksi vinyyliä tai allyyliä, tai vähintään kaksi alkenoyyliryhmää, esimerkiksi akrylaattia tai metakrylaattia.

Verkkouttavat rakenteet ovat edullisesti peräisin monomeereistä, jotka sisältävät 2, 3 tai 4 etyleenisesti tyydyttämätöntä kaksoissidosta.

Verkkouttavat rakenteet ovat erityisen edullisesti peräisin trimetylolipropaanitriakrylaatista, tetra-allyylioksietaanista tai metyleenibisakryyliamidista.

Muita verkkouttavia rakenteita voidaan saada lisäämällä monifuktionaalisia epoksideja, kuten esim. etyleeniglykolidiglysidyylieetteriä tai sykloalifaattista diepoksidia.

Aivan erityisen edullisia keksinnön mukaisia oksaspolymeraatteja ovat sellaiset, joihin sisältyy useita

edellämainittuja edullisia tai erityisen edullisia tunnusmerkkejä.

Keksinnön mukaisia oksaspolymeraatteja voidaan valmistaa tunnettujen polymerointimenetelmien mukaan. Edullinen on polymerointi vesiliuoksessa niin kutsutun geelipolymerointimenetelmän mukaan. Tälloin polymeroidaan komonomeerien 15 - 50 %:iset vesiliuokset tunnettujen sopivien katalysaattorijärjestelmien kanssa ilman mekaanista sekoittamista käyttämällä hyväksi Trommsdorff-Norrishefektiä (Bios Final Rep. 363.22: Makromol. Chem. 1, 169 (1947)).

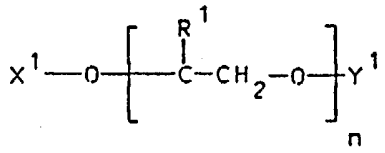
Polymerointireaktio voidaan suorittaa lämpötila välillä 0 °C - 130 °C, edullisesti välillä 10 °C - 100 °C, sekä normaalipaineessa että myös ylipaineen alaisena. Polymerointi voidaan suorittaa, kuten on tavallista, myös suojakaasuatmosfäärissä, edullisesti typpikaasun alaisena.

Polymeroitumisen saattamiseksi alulle voidaan käyttää energiarikkaita sähkömagneettisia säteitä tai tavallisia kemiallisia polymeraation initiaattoreita, esim. orgaanisia peroksideja, kuten bentsoyyliperoksidia, tert.-butyylihydroperoksidia, metyyli-etyyli-ketoni-peroksidia, kumeeni-hydroperoksidia, atsoyhdisteitä, kuten atso-diiso-butyronitriiliä samoin kuin epäorgaanisia peroksiyhdisteitä, kuten yhdisteitä $(NH_4)_2S_2O_8$ tai $K_2S_2O_8$ tai H_2O_2 mahdollisesti yhdistelmänä pelkistysaineiden, kuten natriumvetysulfiitin, ja rauta-II-sulfaatin tai redoksijärjestelmien kanssa, jotka sisältävät pelkistävänä komponenttina alifaattista ja aromaattista sulfiinihappoa, kuten bentseenisulfiinihappoa ja tolueenisulfiinihappoa tai näiden happojen johdannaisia, kuten esim. sulfiinihapon, aldehydien ja aminoyhdisteiden Mannich-addukteja, jollaisia on esitetty saksalaisessa patenttijulkaisussa 13 01 566. 100 g kohti yhteenlaskettuja monomeerejä käytetään yleensä 0,03 - 2 g polymeraation initiaattoria.

Kuumentamalla jälkikäteen polymeraattigeeliä lämpötila välillä 50 - 130 °C, edullisesti välillä 70 - 100 °C, voidaan vielä parantaa polymeraattien laatuominaisuuksia.

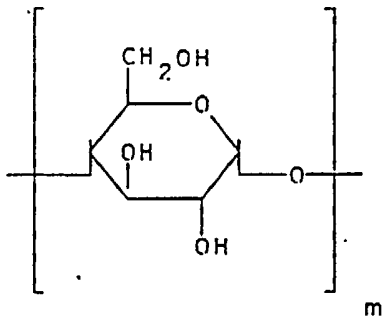
Tällä tavalla valmistetut, vesipitoisen hyytelön muodossa olevat keksinnön mukaiset kopolymeraatit voidaan sopivilla laitteilla suoritetun mekaanisen hienontamisen jälkeen saada tunnettujen kuivausmenetelmien mukaan kiinteässä muodossa ja saada käyttökelpoisiksi.

Tällöin saadaan keksinnön mukaisia oksaspolymeraatteja tarkoituksenmukaisesti siten, että reagoitetaan geelipolymeraation olosuhteissa 0,5 - 50 paino-%, edullisesti 0,5 - 20, erityisesti 1 - 15,5 paino-% seosta, joka sisältää polyalkyleenioksidiyhdistettä, jolla on yleinen kaava Ia



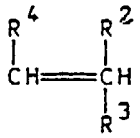
(Ia)

tai mahdollisesti sen alkali-, ammonium- tai amiinisuolaa sekä yhdistettä, jolla on yleinen kaava IIa



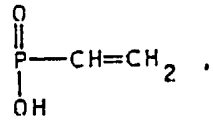
(IIa)

49 - 99 paino-%, edullisesti 79 - 99, erityisesti 83 - 98,5 paino-% tyydyttämätöntä happoa, jolla on yleinen kaava IIIa



(IIIa)

tai sen alkali-, ammonium- tai amiinisuolaa, sekä 0,1 - 2 paino-%, edullisesti 0,1 - 1,8, erityisesti 0,3 - 1,5 paino-% monomeeriä, jossa on vähintään kaksi olefiinisesti tyydyttämätöntä kaksoissidosta, jolloin X^1 tarkoittaa (C_{1-22})-alkyyliä, aryyliä, aralkyyliä tai symbolia Y, Y^1 tarkoittaa tähdettä $COCH_3$, CH_2COOR^2, $COCH_2CH_2COOH$, CO-CH=CH-COOalkyyli, CO-CH=CH-COOH, $COOR^2$, $CH_2COCH_2COOR^2$, $CO-CH=CH_2$, SO_3H tai



ja tähteillä R^1 - R^4 sekä luvuilla n ja m on edellä mainitut merkitykset.

Yleisen kaavan Ia mukaisia polyalkyleenioksidiyhdisteitä voidaan saada reagoittamalla tunnetulla tavalla yhdisteitä, joissa on reaktiivisia ryhmiä, kuten anhydridejä, happoklorideja, halogeenikarboksyylihappoja tai näiden estereitä tai halogeenisulfonihappoja ja polyalkyleenioksideja.

Edullisia polyalkyleenioksideja ovat polypropyleeni- ja polyetyleenioksidit, seka- tai lohkosekapolymeerit, jotka koostuvat etyleenioksidista ja propyleenioksidista, alifaattisten (C_{1-22})-alkyylialkoholien oksietylaateista, oksipropylaateista tai oksietyylioksipropylaateista, fenolista, tert.-butyylifenolista tai nonyylifenolista.

Edullisia reagensseja polymeeriketjun päätteen sulkemiseksi ovat kloorietikkahappo ja sen esterit, kloorimuurahaishappo ja sen esterit, vinyylifosfonihappomono- ja

dikloridi, meripihkahappoanhydridi, etikkahappoanhydridi, monokloorietikkahappo.

Edullisia yleisen kaavan IIa mukaisia yhdisteitä ovat tärkkelykset. Tällöin voidaan käyttää kaikkia erilaista alkuperää olevia natiivi- ja/tai modifioituja tärkkelyksiä. Samoin voidaan käyttää erilaisten kasvien, kuten esimerkiksi perunan, arrow'in tai maniokin juurista ja mukuloista saatuja tärkkelyksiä samoin kuin tärkkelyksiä, jotka on saatu viljan siemenistä, kuten esimerkiksi maissista, vehnästä, riisistä ja ohrasta, tärkkelyksiä, jotka on saatu hedelmistä, kuten esimerkiksi kastanjista, herneistä ja pavuista, tai sellaisia, jotka on saatu kasvin ytimestä, kuten esimerkiksi saagopalmusta.

Erityisen edullisia yleisen kaavan IIa mukaisia yhdisteitä ovat maissi- ja perunatärkkelys.

Kaavan IIIa mukaiset monomeerit ovat tunnettuja yhdisteitä ja näitä ovat esimerkiksi akryylihappo, metakryylihappo, vinyylisulfonihappo, maleiinihappo, fumaarihappo, krotonhappo, 2-akryyliamido-2-metyyli-propaanisulfonihappo, 2-akryyliamido-2-metyyli-propaanifosfonihappo ja vinyylifosfonihappo samoin kuin näiden puoliesterit.

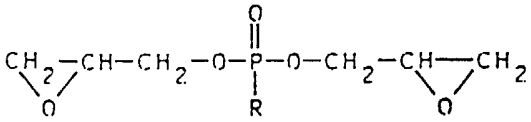
Verkkouttajana käytetyt polyolefiiniset monomeerit ovat kaupasta saatavia tuotteita. Esimerkkejä ovat bisakryyliamidoetikkahappo, trimetylolipropaanitriakrylaatti, tetra-allyylioksietaani ja metyleenibisakryyliamidi.

Erityisen edullisia keksinnön mukaisia polymeraatteja ovat sellaiset, jotka edellä esitetyn valmistuksen jälkeen hienonnetaan mekaanisesti ja modifioidaan saattamalla polymeeriosasten pintaan karboksyyliryhmä reaktiivisia yhdisteitä.

Sopivia karboksyyliryhmä reaktiivisia yhdisteitä ovat esimerkiksi moniarvoiset alkoholit, polyalkoholit, polyepoksidit, (poly)-glysidyylieetterit, fosfonihappodiglysidyyliesterit, polyamiinit, polyoksatsoliinit, polyatsiridiinit, alkoksisilaaniamiinit, alkoksisilaaniepok-

sidit, polyamidoamiinit, polykvaternääriset aineet ja moniarvoiset metallikationit.

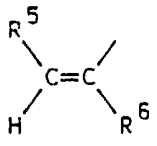
Edullisia karboksyyliryhmäreaktiivisia yhdisteitä ovat moniarvoisten alkoholien glysidyylieetterit, kuten esim. monoetyleeniglykolidiglysidyylieetteri, polyetyleeniglykolidiglysidyylieetteri, erityisesti nonaetyleeniglykolidiglysidyylieetteri, monopropyleeniglykolidiglysidyylieetteri ja polypropyleeniglykolidiglysidyylieetteri; glysidyylifosfonihappoesterit, joilla on yleinen kaava IV



(IV)

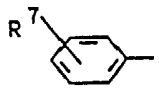
jossa R tarkoittaa alkyyliä, alkenyyliä tai aryyliä, jotka voivat mahdollisesti olla substituoituja; polymeeriset yhdisteet, kuten esim. polyamiinit tai polyamidoamiinit, joita voidaan valmistaa tunnetulla tavalla kondensoimalla alifaattisia dikarboksyylihappoja di- tai polyamiinien, kuten esim. dietyleenitriamiinin kanssa, ja jotka voivat olla myös kvaternisoituja; alkoksisilyyliyhdisteet, kuten esim. aminoalkyylialkoksisilaanit, erityisesti 3-aminopropyylitrietoksisilaani, trimetoksisilyylipropyylidietyleenitriamiini, N-aminoetyyliaminopropyylitrimetoksisilaani ja aminoetyyliaminometyylifenetyylitrimetoksisilaani samoin kuin glysidyylialkoksisilaanit, erityisesti 3-glysidyylioksipropyylitrimetoksisilaani; samoin kuin erittäin reaktiiviset piihapposoolit.

Yleisessä kaavassa IV tarkoittaa R edullisesti (C_{1-18})-alkyyliä; (C_{3-8})-sykloalkyyliä; ryhmää, jolla on yleinen kaava V



(V)

jolloin R^5 ja R^6 tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä tai (C_{1-4})-alkyyliä; tai ryhmää, jolla on yleinen kaava VI



(VI)

jolloin R^7 tarkoittaa vetyä, halogeenia tai (C_{1-4})-alkyyliä.

Mainittuja karboksyyliryhmäreaktiivisia yhdisteitä voidaan käyttää myös keskinäisinä seoksina tai vaiheittain toistensa jälkeen.

Karboksyyliryhmäpitoisten yhdisteiden saattaminen polymeerihiukkasille tapahtuu edullisesti sekoittamalla komponentit sekoitusaggregaatissa.

Sopivia sekoitusaggregaatteja ovat esimerkiksi Patterson-Kelly-sekoitin, DRAIS-pyörresekoitin, Lödige-sekoitin, kierukkasekoitin, lautassekoitin ja pyörrekerrossekoitin.

Menetelmä suoritetaan edullisesti lämpötila-alueella, joka on välillä 0 - 200 °C, edullisesti välillä 10 - 80 °C. Tällöin on edullista esilämmittää polymeeriosaset ennen menetelmän suorittamista välillä 40 - 100 °C olevaan lämpötilaan. Eräässä edullisessa suoritusmuodossa sekoitetaan komponentit välillä 20 - 60 °C olevassa lämpötilassa tavallisessa, kuumennettavassa sekoitusaggregaatissa ja sen jälkeen kuumennetaan reaktion jouduttamiseksi lähellä pintaa olevalla alueella lämpötilaan, joka on välillä 80 - 200 °C, edullisesti välillä 80 - 150 °C. Eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa suoritetaan tämä lämpökäsittelyvaihe järjestyksessä seuraavaksi sovitetussa kuivauslaitteessa ajanjakson, joka on 10 minuutista 6 tuntiin, jolloin voidaan poistaa sekä hajaantumistuotteet, joita

voi syntyä reaktion aikana, samoin kuin mahdollisesti aikaisemmin lisätyt liuotinerät.

Karboksyyliryhmäreaktiivisia yhdisteitä voidaan käyttää sekä substanssina että myös liuosten muodossa.

Edullisia liuottimia ovat vesi, samoin kuin alkoholit, esterit, ketonit, eetterit ja hiilivedyt samoin kuin näiden komponenttien seokset, joiden komponenttien kiehumispisteet ovat enintään 200 °C, edullisesti enintään 150 °C.

Karboksyyliryhmäreaktiivisia yhdisteitä käytetään tällöin määrissä, jotka ovat välillä 0,01 - 10 paino-%, erityisen edullisesti välillä 0,05 - 3 paino-%, laskettuna modifioitavista polymeeriosasista.

Keksinnön mukaiset oksaspolymeraatit soveltuvat oivallisesti absorptioaineeksi vedelle ja vesiliuoksille, joten niitä voidaan edullisesti käyttää vettä pidättävinä aineina maatalouden puutarhanhoidossa, suodatuksen apuaineina ja erityisesti imukykyisenä komponenttina hygieniatuotteissa, kuten vauvanvaipoissa, tamponeissa ja naisten siteissä.

Erityisen edullista on se, että keksinnön mukaisilla oksaspolymeraateilla ei ole taipumusta takertua kuumiin teräspintoihin, kuten esim. telakuivauslaitteiden pintoihin ja tällöin saadaan varmistetuksi suuri kuivausnopeus.

Seuraavissa esimerkeissä käytetään seuraavia yleisen kaavan Ia mukaisia yhdisteitä:

A: 312 g:an lohkosekapolymeeriä, joka käsittää 1,03 mol propyleenioksidia ja 0,91 mol etyleenioksidia ja jonka OH-luku on 36, lisätään samalla hämmentäen huoneenlämpötilassa 20,0 g meripihkahappoanhydridiä ja tämä seos kuumennetaan samalla hämmentäen 80 °C:seen. Meripihkahappoanhydridi liukenee tällöin ja samalla tapahtuu heikko eksoterminen reaktio; tällöin syntyy kirkas väritön liuos.

B: Nelikaulakolvissa, joka on varustettu atseotrooppilisälaitteella ja typpikaasun sisäänsyöttöjohdolla, liuotetaan 1010 g (0,495 mol) Polypropyleeniglykoli 2020 500 ml:an tolueenia ja liuoksesta poistetaan vesi, s.o. sitä tislataan 3 tuntia atseotrooppisesti, jolloin erottuu 43 g vettä. Joukkoon lisätään tipottain lämpötilavälillä 105 - 110 °C 30 minuutin kuluessa 112,5 g (1,1 mol) etikkahappoanhydridiä, ja sen jälkeen hämmennetään 2 tuntia välillä 105 - 110 °C. Vesisuihkupumpun avulla aikaansaadun tyhjön alaisena tislataan pois tolueeni, etikkahappo ja ylimääräinen etikkahappoanhydridi. Jäännöksenä jää jäljelle 1020 g väritöntä öliyä.

C: Sulatetaan 4621 g (1,0 mol) polyglykolieetteriä, joka pohjautuu nonyylifenoliin ja 100:aan etyleenioksidiyksikköön. Lämpötilan ollessa välillä 90 - 100 °C lisätään joukkoon tipottain 102 g (1,0 mol) asetanhydridiä, seosta hämmennetään 30 minuuttia ja sen jälkeen tislataan syntynyt etikkahappo pois vesisuihkun aikaansaaman tyhjön alaisena. Tällöin syntyy väritön liuos, joka huoneen lämpötilassa jähmettyy kiinteäksi vahaksi.

D: Reaktiokolvissa liuotetaan 345 g lohkopolymeeriä, joka käsittää 1,6 mol propyleenioksidia ja 0,2 mol etyleenioksidia ja jonka OH-luku on 65, 350 ml:aan etikkahapon etyyliesteriä, joukkoon lisätään 40,5 g trietyyliamiinia ja joukkoon lisätään hitaasti 37,8 g monokloorietikkahappoa. Seosta hämmennetään sen jälkeen yhden tunnin ajan, trietyyliamiinihydrokloridi erotetaan imusuodattimella ja liuotin tislataan pois vesisuihkutyhjön alaisena. Jäännöksenä jää jäljelle 368 g väritöntä öljyä.

E: Reagoittaminen kohdan A mukaisesti käyttämällä kopolymeeriä, joka käsittää 0,35 mol propyleenioksidia ja 1,82 mol etyleenioksidia ja jonka OH-luku on 17.

F: Reagoittaminen kohdan A mukaisesti käyttämällä kopolymeeriä, joka käsittää 1,6 mol propyleenioksidia ja 0,2 mol etyleenioksidia ja jonka OH-luku on 65.

G: Reagoittaminen kohdan D mukaisesti käyttämällä nonyylifenoloksietylaattia, jossa on 30 etyleeniyksikköä, sekä kloorietikkahapon etyyliesteriä.

H: Reagoittaminen kohdan D mukaisesti käyttämällä nonyylifenoloksietylaattia, jossa on 30 etyleeniyksikköä, sekä kloorimuurahaishappoa.

I: Reagoittaminen kohdan D mukaisesti käyttämällä kopolymeeriä, joka käsittää 1,03 mol propyleenioksidia ja 0,91 mol etyleenioksidia ja jonka OH-luku on 36, sekä vinyylifosfonihappomonokloridia.

K: Reagoittaminen kohdan D mukaisesti käyttämällä Polypropyleeniglykoli 2020 ja monokloorietikkahappoa.

L: Reagoittaminen kohdan C mukaisesti käyttämällä tert.-butyylifenoloksietylaattia, jossa on 80 etyleenioksidiyksikköä, sekä asetanhydridiä.

M: Reagoittaminen kohdan D mukaisesti käyttämällä fenoloksietylaattia, jossa on 15 propyleenioksidiyksikköä, sekä vinyylifosfonihappodikloridia.

N: Reagoittaminen kohdan B mukaisesti käyttämällä Polyetyleeniglykoli 300 (1,0 mol) ja maleiinihappoanhydridiä (1,98 mol).

Esimerkki 1

Vaahtomuovimateriaalilla hyvin eristettyyn polyetyleeniastiaan, jonka vetoisuus on 10 l, pannaan 4430 g vettä, josta suolat on poistettu, 1493 g natriumbikarbonaattia siihen dispergoituna ja joukkoon annostellaan hitaasti 1910 g akryylihappoa niin, että vältetään reaktioliuoksen ylikuohuminen, jolloin tämä jäähtyy välillä noin 12 - 10 °C olevaan lämpötilaan. Tämän jälkeen lisätään 40 g kohdan A mukaista tuotetta (katso edellä), 490 g kiehautettua ja samoin 10 °C:seen jäähdytettyä tärkkelysliuosta joka sisältää 45 g kaupasta saatavaa maissitärkkelystä ja 445 g vettä, josta suolat on poistettu, 20 g trimetylolipropaanitriakrylaattia, liuotettuna 20 g:an polyglykolieetteriä, joka pohjautuu synteettiseen (C_{12-15})-oksoalkoho-

liin, jossa on 13 etyleenioksidi-yksikköä, ja 10 g natrium-di-iso-oktyylisulfosukkinaattia (toiminimen REWO, Steinau, valmiste REWOPOL V 2133). Välillä 10 - 12 °C olevassa lämpötilassa lisätään peräkkäin initiaattorit, redoksijärjestelmä, joka käsittää 2,2 g 2,2'-atsobisamidinopropaani-dihydrokloridia, liuotettuna 20 g:aan vettä, 4,4 g kaliumperoksidisulfaattia, liuotettuna 170 g:aan vettä, ja 6 g natriumpyrosulfiittia, liuotettuna 120 g:aan vettä, ja seosta sekoitetaan hyvin. Reaktioliuoksen annetaan tämän jälkeen seistä sitä härmmentämättä, jolloin syntyy alkavan polymeroitumisen johdosta, jonka kuluessa lämpötila kohoaa noin 85 °C:seen, kiinteä geeli. Tämä hienonnetaan sen jälkeen mekaanisesti, kuivataan yli 80 °C:n lämpötiloissa ja jauhetaan.

Edellä kuvatusta tuotteesta valmistettiin tunnetulla tavalla vauvanvaippoja ja nämä osoittautuivat oivallisiksi erittäin hyvän nesteenpidätyskyvyn johdosta.

Esimerkki 2

10 litran vetoiseen muoviastiaan pannaan 4419 g jäitä ja 1894 g akryylihappoa ja joukkoon annostellaan hitaasti 1573 g 50 %:ista NaOH, jonka jälkeen lisätään 100 g kohdan A) mukaista tuotetta (katso edellä), 275 g kiehautettua ja 20 °C:seen jäähdytettyä tärkkelysliuosta, joka sisältää 25 g kaupasta saatavaa perunatärkkelystä ja 250 g vettä, josta kovuus on poistettu, sekä 6 g metyleenibisakryyliamidia dispergoituna 100 g:aan vettä. Reaktioliuoksen lämpötila säädetään 20 °C:seen ja sen jälkeen lisätään initiaattorit, redoksijärjestelmä, joka käsittää 2,2 g 2,2'-atsobisamidinopropaani-dihydrokloridia, liuotettuna 20 g:an vettä, 6 g kaliumperoksidisulfaattia, liuotettuna 170 g:aan vettä, ja 0,15 g askorbiinihappoa, liuotettuna 120 g:an vettä, ja seos jätetään seisomaan sitä hämmentämättä. Polymeroitumisen johdosta syntyvä geeli hienonnetaan senjälkeen mekaanisesti, kuivataan yli 80 °C:n lämpötiloissa ja jauhetaan.

Esimerkki 3:

Adiabaattisissa olosuhteissa pannaan 5 litran vetoiseen sylinterimäiseen laajakaulaiseen kolviin 2900 g vettä, josta suolat on poistettu, 1250 g tavallista kaupasta saatavaa kylmään veteen liukoista tärkkelystä, 15 g kohdan N) mukaista tuotetta, 1250 g akryylihappoa samoin kuin 0,625 g tetra-allyylioksietaania siihen liuotettuna ja seos säädetään 20 °C:seen. Monomeeriliuokseen johdetaan typpeä (noin 2 l/min.) happipitoisuuden alentamiseksi. O_2-pitoisuuden ollessa noin 0,8 miljoonasosaa lisätään 34 g 2,2'-atsobis(amidinopropaani)dihydrokloridin 4 %:ista vesiliuosta, sen jälkeen kun on edelleen johdettu sisään N_2-kaasua ja O_2-pitoisuuden ollessa noin 0,08 miljoonasosaa, lisätään 17 g 0,75 %:ista H_2O_2-liuosta ja lopuksi O_2-pitoisuuden ollessa noin 0,01 miljoonasosaa lisätään 4,5 g 0,15 %:ista askorbiinihappoliuosta. Alkavan polymeroitumisen johdosta, jonka kuluessa lämpötila kohoaa noin 90 °C:seen, syntyy kiinteä geeli, joka sen jälkeen hienonnetaan mekaanisesti. 1000 g:aan hienonnettua geeliä lisätään 346 g 27 %:ista natronlipeää (akryylihapon neutraloitumisaste = 70 mol-%), seosta vaivataan perinpohjaisesti 3 kertaa ja sen jälkeen kuivataan ohuina kerroksina yli 100 °C:n lämpötiloissa, jauhetaan ja mahdollisesti seulotaan.

Muita esimerkkejä tässä esitettyjen esimerkkien 1 ja 2 mukaisten keksinnön mukaisten oksaspolymeraattien valmistamiseksi on koottu jälempänä olevaan taulukkoon. Määriä koskevat tiedot tarkoittavat paino-%:ja laskettuna kokonaismonomeerimäärästä. Yleisen kaavan IIa mukaisena yhdisteenä käytettiin kussakin tapauksessa maissitärkkelystä.

Seuraavia lyhenteitä käytettiin:

AS: akryylihappo
MAS: metakryylihappo
CTS: krotonihappo

VPS: vinyylifosfonihappo

VPE: vinyylifosfonihapon puoliesteri

AMP: 2-akryyliamido-2-metyyli-propaanisulfonihappo

AMPP: 2-akryyliamido-2-metyyli-propaanifosfonihappo

TMPTA: trimetylolipropaanitriasetaatti

TAE: tetra-allyylioksietaani

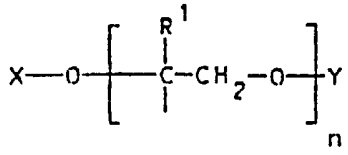
MBA: metyleenibisakryyliamidi

108455

Esimerkki	Valmistettu kyseisen esim. muk.	AS (%)	MAS (%)	AMP (%)	AMPP (%)	VPS (%)	VPE (%)	CTS (%)	Oksastuspohja Ia:n ja IIa:n mukainen (%)	(%)	MBA (%)	TMPTA (%)	TAE (%)	Neutraloitumisaste (%)
4	1	89,4							E	5		0,6		45
5	1	89,4							F	5		0,6		45
6	1	87,4							G	10		0,6		45
7	1	89,4							H	5		0,6		45
8	1	89,4							I	5		0,6		45
9	1	89,4							K	5		0,6		45
10	1	87,5							L	10		1,5		70
11	1	87,4							M	5		0,6		45
12	2	79,7							C	10	0,3			75
13	2	84,4							C	10			0,6	78
14	1	78,4							C	1		0,6		45
15	1	55,0	10,0	9,5					C	10			0,5	48
16	2	63,25		25,0		4,0			C	5	0,25			45
17	2	73,0	5,0	10,0			4,2		C	5		0,8		60
18	2	83,0		5,0	4,5				C	5	0,5			70
19	1	69,4		20,0		4,2			C	3	0,4			80
20	1	77,0	10,0				4,0		C	4		1,0		36
21	2	85,0			4,6				C	5			0,4	25
22	2	78,0		19,0					C	1			1,0	40
23	1	69,0		19,3				5,0	C	3			0,7	48
24	1	82,0				1,0			C	8			1,0	32

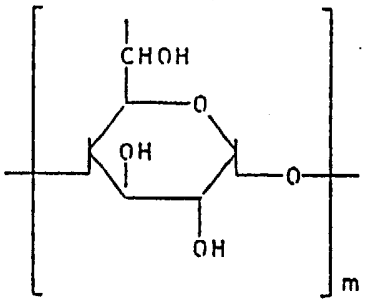
Patenttivaatimukset

1. Hydrofiiliset, turpoavat oksaspolymeraatit, jotka sisältävät tilastollisesti jakautuen 0,5 - 50 paino-% tähteitä, joilla on yleinen kaava I



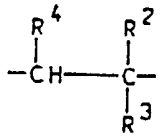
(I)

ja tähteitä, joilla on yleinen kaava II



(II)

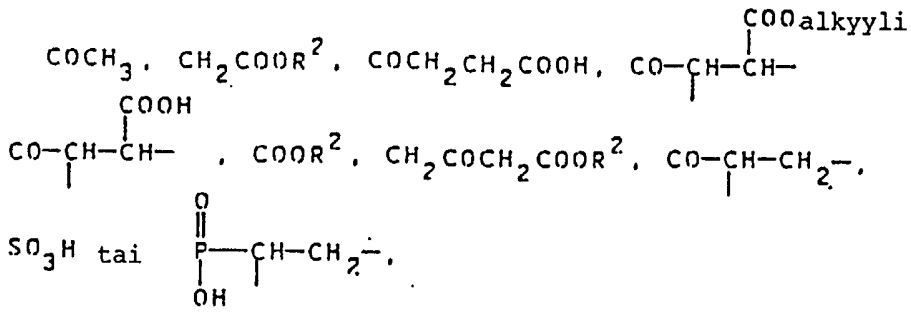
49 - 99 paino-% happaman ryhmän sisältäviä tähteitä, joilla on yleinen kaava III



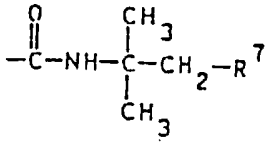
(III)

ja 0,1 - 2 paino-% verkkouttajan tähteitä, jotka ovat peräisin monomeereistä, joissa on vähintään kaksi olefiinisesti tyydyttämätöntä kaksoissidosta, jolloin X tarkoittaa (C_{1-22})-alkyyliä, aryyliä, aralkyyliä tai symbolia Y; Y tarkoittaa

tähdettä



n ja m ovat toisistaan riippumatta lukuja väliltä 2 - 300, R^1 tarkoittaa vetyä tai metyyliä, R^2 tarkoittaa toisistaan riippumatta vetyä, metyyliä tai etyyliä, R^3 tarkoittaa karboksyyliryhmää, sulfonyyliryhmää, fosfonyyliryhmää, joka voi mahdollisesti olla esteröity alkanolin kanssa, jossa on 1 - 4 hiiliatomia, tai ryhmää, jolla on kaava



jossa R^7 tarkoittaa sulfonyyliryhmää tai fosfonyyliryhmää, R^4 tarkoittaa vetyä, metyyliä, etyyliä tai karboksyyliryhmää.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset oksaspolymeraatit, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät tilastollisesti jakautuen 1 - 15,5 paino-% yleisten kaavojen I ja II mukaisia tähteitä, 83 - 98,5 paino-% yleisen kaavan III mukaisia tähteitä ja 0,3 - 1,5 paino-% verkkouttavia rakenteita.

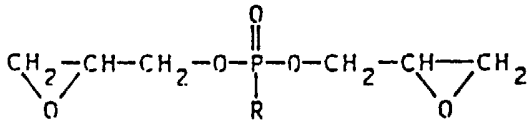
3. Patenttivaatimusten 1 ja/tai 2 mukaiset oksaspolymeraatit, t u n n e t u t siitä, että yleisen kaavan I mukaiset tähteet eroavat toisistaan tähteen R^1 ja/tai luvun n osalta.

4. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 3 mukaiset oksaspolymeraatit, t u n n e t u t siitä, että yleisen kaavan III mukaisissa tähteissä R^2 tarkoittaa vetyä tai metyyliä, R^3 karboksyyliryhmää, sulfonyyliryhmää tai fosfonyyliryhmää ja R^4 vetyä.

5. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaiset oksaspolymeraatit, t u n n e t u t siitä, että verkkouttavat rakenteet ovat peräisin monomeereistä, joissa on vähintään kaksi alkenyyliryhmää tai vähintään kaksi alkenoyyliryhmää, erityisesti trimetylolipropaanitriakrylaatista, tetra-allyylioksietaanista tai metyleenibisakryyliamidista.

6. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaiset oksaspolymeraatit, t u n n e t u t siitä, että niitä on modifioitu saattamalla niiden pinnoille karboksyyliryhmäreaktiivisia yhdisteitä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukaiset oksaspolymeraatit, t u n n e t u t siitä, että karboksyyliryhmäreaktiivisina yhdisteinä käytetään moniarvoisten alkoholien glysidyylieettereitä, kuten esim. monoetyleeniglykolidiglysidyylieetteriä, polyetyleeniglykolidiglysidyylieetteriä, erityisesti nonaetyleeniglykolidiglysidyylieetteriä, monopropyleeniglykolidiglysidyylieetteriä ja polypropyleeniglykolidiglysidyylieetteriä; glysidyylifosfonihappoestereitä, joilla on yleinen kaava IV

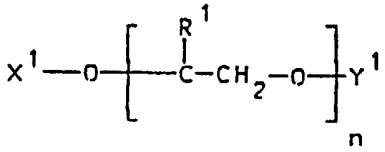


(IV)

jossa R tarkoittaa alkyyliä, alkenyyliä tai aryyliä, jotka voivat mahdollisesti olla substituoituja; polymeerisiä yhdisteitä, kuten esim. polyamiineja tai polyamidoamiineja, joita valmistetaan tunnetulla tavalla kondensoimalla alifaattisia dikarboksyylihappoja di- tai polyamiinien,

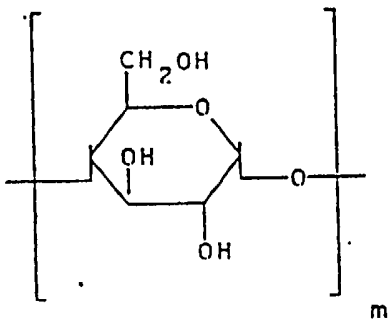
kuten esim. dietyleenitriamiinin kanssa, ja jotka voivat myös olla kvaternisoituja; alkoksisilyyliyhdisteitä, kuten esim. aminoalkyylialkoksisilaaneja, erityisesti 3-aminopropyylitrietoksisilaania, trimetoksisilyylipropyylidietyleenitriamiinia, N-aminoetyyliaminopropyylitrimetoksisilaania ja aminoetyyliaminometyylifenetyylitrimetoksisilaania, samoin kuin glysidyylialkoksisilaaneja, erityisesti 3-glysidyylioksipropyylitrimetoksisilaania; tai erittäin reaktiivisia piihapposooleja.

8. Menetelmä patenttivaatimuksissa 1 - 7 esitettyjen oksaspolymeraattien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että reagoitetaan geelipolymeroinnin olosuhteissa 0,5 - 50 paino-%, edullisesti 0,5 - 20, erityisesti 1 - 15,5 paino-% seosta, joka sisältää polyalkyleenioksidiyhdistettä, jolla on yleinen kaava Ia



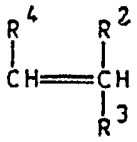
(Ia)

tai mahdollisesti sen alkali-, ammonium- tai amiinisuolaa ja yhdistettä, jolla on yleinen kaava IIa



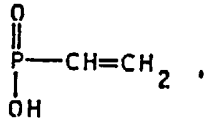
(IIa)

49 - 99 paino-%, edullisesti 79 - 99, erityisesti 83 - 98,5 paino-% tyydyttämätöntä happoa, jolla on yleinen kaava IIIa



(IIIa)

tai sen alkali-, ammonium- tai amiinisuolaa, ja 0,1 - 2 paino-%, edullisesti 0,1 - 1,8, erityisesti 0,3 - 1,5 paino-% monomeeriä, jossa on vähintään kaksi olefiinisesti tyydyttämätöntä kaksoissidosta, jolloin X^1 tarkoittaa (C_{1-22})-alkyyliä, aryyliä, aralkyyliä tai symbolia Y, Y^1 tarkoittaa tähdettä $COCH_3$, CH_2COOR^2, $COCH_2CH_2COOH$, CO-CH=CH-COOalkyyli, CO-CH=CH-COOH, $COOR^2$, $CH_2COCH_2COOR^2$, $CO-CH=CH_2$, SO_3H tai



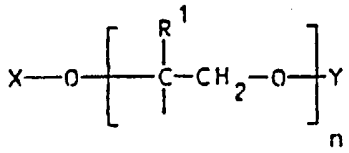
ja R^1 - R^4 samoin kuin n ja m ovat sellaisia kuin patenttivaatimuksessa 1 on määritelty, ja reaktion jälkeen tuote hienonnetaan mahdollisesti mekaanisesti ja sekoitetaan karboksyyliryhmäreaktiivisten yhdisteiden kanssa sekoitusaggregaatissa.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yleisen kaavan IIa mukaisena yhdisteenä käytetään tärkkelystä, erityisesti maissi- tai perunatärkkelystä.

10. Patenttivaatimusten 1 - 7 mukaisten oksaspolymeraattien käyttö absorptioaineena vedelle ja vesiliuoksille.

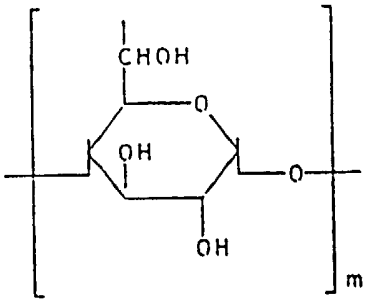
Patentkrav

1. Hydrofila, svällbara ymppolymerisat, som i statistisk fördelning innehåller 0,5 - 50 vikt-% av rester med den allmänna formeln I



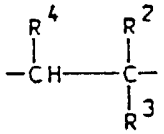
(I)

och rester med den allmänna formeln II



(II)

49 - 99 vikt-% av rester, som innehåller en sur grupp och har den allmänna formeln III

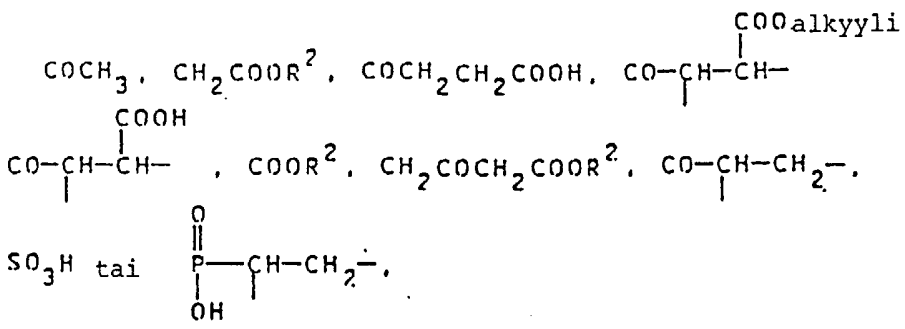


(III)

och 0,1 - 2 vikt-% av rester av en förnötare, vilka härstammer från monomerer med minst två olefiniskt omättade dubbelbindningar, varvid

X betecknar (C_1-C_{22})-alkyl, aryl, aralkyl eller symbolen Y;

Y betecknar resten



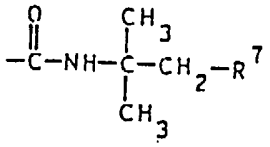
SO_3H tai .

n och m betecknar oberoende av varandra tal inom området 2 - 300,

R^1 betecknar väte eller metyl,

R^2 betecknar oberoende av varandra väte, metyl eller etyl,

R^3 betecknar karboxylgrupp, sulfonylgrupp, fosfonylgrupp, som eventuellt kan vara förestrad med en alkanol med 1 - 4 kolatomer, eller en grupp med formeln



vari R^7 betecknar sulfonylgrupp eller fosfonylgrupp,

R^4 betecknar väte, metyl, etyl eller karboxylgrupp.

2. Ymppolymerisat enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att de i statistisk fördelning innehåller 1 - 15,5 vikt-% av rester med de allmänna formlerna I och II, 83 - 98,5 vikt-% av rester med den allmänna formeln III och 0,3 - 1,5 vikt-% av förnötande strukturer.

3. Ymppolymerisat enligt patentkrav 1 och/eller 2, k ä n n e t e c k n a d e därav, att resterna med den allmänna formeln I beträffande resten R^1 och/eller talet n skiljer sig från varandra.

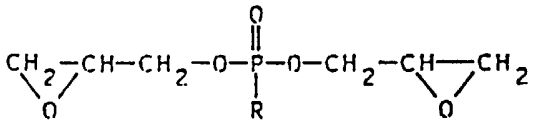
4. Ymppolymerisat enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d e därav, att i resterna med den allmänna formeln III R^2 betecknar väte eller metyl, R^3 betecknar karboxylgrupp, sulfonylgrupp eller fosfonylgrupp och R^4 betecknar väte.

5. Ymppolymerisat enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de förnötande strukturerna härstammar från monomerer med minst två alkenylgrupper eller minst två alkenoylgrupper, speciellt från trimetylolpropantriakrylat, tetraallyloxietan eller metylenbisakrylamid.

6. Ymppolymerisat enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de är modifierade genom påförande av karboxylgruppreaktiva föreningar på ytor därav.

7. Ymppolymerisat enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a d e därav, att såsom karboxylgruppreaktiva föreningar användes glycidyletrar av flervärda alkoholer, såsom monoetylenglykoldiglycidyleter, polyetylenglykoldiglycidyleter, speciellt nonaetylenglykoldiglycidyleter, monopropylenglykoldiglycidyleter och polypropylenglykoldiglycidyleter;

glycidylfosfonsyraestrar med den allmänna formeln IV



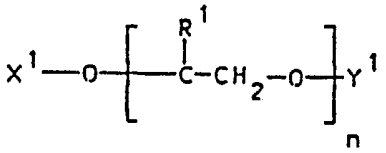
(IV)

vari R betecknar alkyl, alkenyl eller aryl, som eventuellt kan vara substituerade,

polymera föreningar, såsom polyaminer eller polyarnidoaminer, som på känt sätt framställes genom kondensation av alifatiska dikarboxylsyror med di- eller polyaminer, såsom dietylentriamin, och även kan vara kvarterniserade;

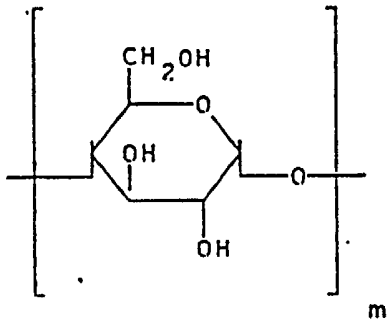
alkoxisilylföreningar, såsom aminoalkylalkoxisilaner, speciellt 3-aminopropyltrietoxisilan, trimetoxisilylpropyldietylentriamin, N-aminoetylaminopropyltrimetoxisilan och aminoetylaminometylfenetyltrimetoxisilan samt glycidylalkoxisilaner, speciellt 3-glycidyloxipropyltrimetoxisilan, eller högreaktiva kiselsyrasoler.

8. Förfarande för framställning av patentkraven 1 - 7 anförda ymppolymerisat, k ä n n e t e c k n a t därav, att 0,5 - 50 vikt-%, företrädesvis 0,5 - 20, speciellt 1 - 15,5 vikt-%, av en blandning av en polyalkylenoxidförening med den allmänna formeln Ia



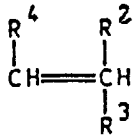
(Ia)

eller eventuellt ett alkali-, ammonium- eller aminsalt därav och en förening med den allmänna formeln IIa



(IIa)

49 - 99 vikt-%, företrädesvis 79 - 99, speciellt 83 - 98,5 vikt-%, av en omättad syra med den allmänna formeln IIIa

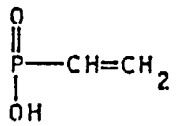


(IIIa)

eller ett alkali-, ammonium- eller aminsalt därav och 0,1 - 2 vikt-%, företrädesvis 0,1 - 1,8, speciellt 0,3 -1,5 vikt-%, av en monomer med minst två olefiniskt omättade dubbelbindningar, varvid

X^1 betecknar (C_1-C_{22})-alkyl, aryl, aralkyl eller symbolen Y,

Y_1 betecknar resten



och R^1 - R^4 samt n och m är definierade såsom i patentkrav 1, bringas att reagera under betingelserna för

gelpolymerisation, och i anslutning därtill eventuellt produkten mekaniskt sönderdelas och blandas med karboxylgruppreaktiva föreningar i ett blandaggregat.

9. Forfarande enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att såsom förening med den allmänna formeln IIa användes stärkelse, speciellt majs- eller potatisstärkelse.

10. Användning av ymppolymerisaten enligt patentkraven 1 - 7 såsåm absorptionsmedel för vatten och vattenhaltiga lösningar.