



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

263644

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 220/06
C 08 F 283/00

(22) Přihlášeno 16 10 86

(21) PV 7492-86.G

(40) Zveřejněno 16 09 88

(45) Vydáno 14 08 89

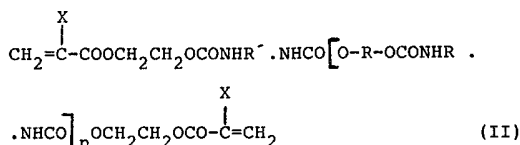
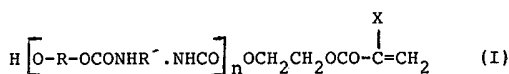
(75)

Autor vynálezu

HUDEČEK SLAVKO RNDr., HUDEČKOVÁ IVA prom. chem., DOLEŽAL VLADIMÍR ing.,
ČEPELÍN PAVEL ing. DrSc., PRAHA

(54) **Kopolymery kyseliny akrylové nebo methakrylové respektive jejich solí
alkalických kovů**

Řešení se týká kopolymerů kyseliny akrylové nebo metakrylové respektive jejich solí alkalických kovů a makromonomerů na bázi oligourethanů zakončených na jednom nebo obou koncích nenasyčenou vazbou akrylátového nebo metakrylátového typu, případně jejich směsí, jejichž keramická struktura je vyjádřena obecným vzorcem I nebo obecným vzorcem II, kde R představuje zbytek alifatického diolu s 2 až 4 atomy uhlíku, R⁻ představuje zbytek alifatického, aromatického nebo alifaticko-aromatického diisokyanátu, X je H nebo CH₃ a n = 2 až 40, přičemž jejich složení je dáno poměrem od 0,5 hmot. dílů do 10 hmot. dílů makromonomeru na 100 hmot. dílů kyseliny akrylové nebo metakrylové, respektive jejich solí alkalických kovů. Shora uvedené kopolymery jsou schopné absorbovat velká množství vody a jsou proto vhodné jako materiály odstraňující vodu, zejména pro využití pro zdravotnické účely, a dále jsou vhodné pro použití ve formě gelu v nabotnalém stavu.



Vynález se týká kopolymerů kyseliny akrylové nebo metakrylové respektive jejich solí alkalických kovů s makromonomery na bázi oligourethanů, kteréžto kopolymery jsou schopné absorbovat velká množství vody a jsou proto vhodná jako materiály odstraňující vodu nebo pro použití ve formě gelu v nabotnalém stavu.

Jako materiály schopné pohlcovat vodu jsou až dosud převážně - hlavně pro účely zdravotnické - aplikovány látky přírodního původu jako jsou netkaná vlákna celulozová nebo bavlněná, houbovitě materiály přírodní nebo syntetické, které se používají pro výrobu různých medicínských předmětů, plen, zásypů, apod. Tyto materiály však zdaleka nesplňují požadavky týkající se schopnosti absorbovat dostatečná množství vody nebo jiných tělesných tekutin.

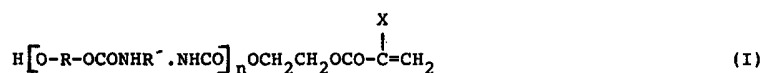
Proto byly v poslední době pro zmíněné účely navrženy materiály, které vycházejí z polymerů nebo kopolymerů ve vodě rozpustných, jejichž rozpustnost se prakticky odstraní síťováním pomocí síťovacích činidel, jimiž jsou sloučeniny obsahující dvě nebo více funkčních skupin schopných reagovat (například nenasyčené vazby, epoxydové aj.). Další cestou vedoucí ke snížení rozpustnosti je částečná náhrada hydrofilních skupin lipofilními.

Takové materiály byly získány například kopolymerizací kyseliny akrylové s etylen-glykoldimetakrylátem nebo kyseliny metakrylové s divinylbenzenem (čs. AO 185 863 z roku 1978), akrolamidu s N,N'-alkylidenbisakrylamidem (AO 219 835 z roku 1986) a dále s etylen-glykoldiakrylátem a divinylbenzenem (Jpn. 6 823 468), síťovací reakcí N-hydroxyakrylamidu za použití světelné energie při nízkých teplotách (Jpn. 6 931 823), kopolymerizací polyol-metakrylátu s nenasyčenými kyselinami nebo monomery, obsahujícími basicke skupiny, v přítomnosti etylen-glykoldiakrylátu, metylenbisakrylamidu nebo divinylbenzenu (Jpn. 7 325 749), případně kopolymerizací nenasyčených karboxylových kyselin nebo sulfokyselin s polyalkylendiakrylátem nebo polyetylanglykoldiglycidyletherem (GB. 2 081 725 z roku 1982).

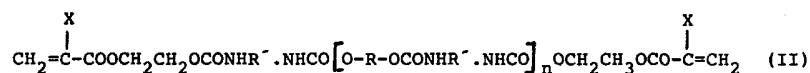
Je dále známa příprava kopolymeru etylenu, vinylesteru například vinylacetátu a esteru kyseliny akrylové například metylesteru s divinylbenzenem, který se v následném stupni podrobí zmýdelnění (Jpn. 78 104 691). Polysacharidy (škroby, celulóza apod.), roubované akrylonitrilem poskytují po zmýdelnění rovněž produkty se značnou schopností sorbovat vodu (US pat. 3 666 815 a US pat. 3 669 103). Podobně přímou kopolymerizací vzniklé polysacharidy roubované kyselinou akrylovou nebo metakrylovou jsou materiály s obdobnými vlastnostmi (Jpn. 8 238 809) právě tak, jako materiály vzniklé modifikací polyvinylalkoholu sodnou solí kyseliny akrylové nebo metakrylové (DE. 2 935 712 z roku 1980).

Tyto výše uvedené materiály však při praktickém použití vykazaly řadu problémů, z nichž hlavním byla nedostatečná schopnost absorpce vody anebo tělesných tekutin a dále některé jejich způsoby přípravy jsou velmi komplikované. Byly-li pak některé použity dlouhodobě v nabotnalém stavu, tj. ve formě gelu, došlo k destrukci jejich struktury, následkem nízké stability.

Předmětem vynálezu, který popsané nedostatky odstraňuje, je kopolymer kyseliny akrylové nebo metakrylové, respektive jejich solí alkalických kovů a makromonomerů na bázi oligourethanů zakončených na jednom nebo na obou koncích nenasyčenou vazbou akrylátového nebo metakrylátového typu, případně jejich směsí, jejichž chemická struktura je vyjádřena obecným vzorcem I



nebo obecným vzorcem II



kde R představuje zbytek nízkomolekulárního alifatického diolu s 2 až 4 atomy uhlíku, R' představuje zbytek alifatického, aromatického, nebo alifaticko-aromatického diisokyanátu, X je H nebo CH₃ a n = 2 až 40, přičemž jejich složení je dáno poměrem od 0,5 hmot. dílů do 10 hmot. dílů makromonomeru na 100 hmot. dílů kyseliny akrylové nebo metakrylové, respektive jejich solí alkalických kovů.

Vhodným diisokyanátem je z alifatických hexametylendiisokyanát, z aromatických p-fenylen-diisokyanát, 2,4-tolylendiisokyanát, 2,6-tolylendiisokyanát (nebo jejich směs), m-xylylendiisokyanát, 1,5-naftalendiisokyanát a z alifaticko-aromatických 4,4'-metylen-bis(fenylisokyanát) a 4,4'-etylen-bis(fenylisokyanát). Difunkční oligouretan vzniká polyadiční reakcí za přítomnosti nízkomolekulárních diolů jako je etylenglykol, propylenglykol, 1,2-propandiol, 1,4-butandiol a diethylenglykol (3-oxa-1,5-pentandiol).

Oligouretan s jednou nebo dvěma koncovými vinylovými skupinami se připraví buď postupně, tj. nejprve se nechá reagovat diisokyanát s hydroxyakrylátem, resp. metakrylátem a po skončení reakce se provede adice s příslušným diolem. Reakci lze provést rovněž jednostupňově, kdy reagují obě hydroxysloučeniny, monohydroxy- a dihydroxy- současně s diisokyanátem. Jak v prvním, tak i v druhém případě funguje hydroxyalkylester jako terminátor.

Příprava těchto makromonomerů na bázi oligouretanu zakončených na jednom nebo na obou koncích molekul nenasycenou dvojnou vazbou akrylátového nebo metakrylátového typu je popsána v čs. AO 223 409 (1983) respektive v GB pat. 2 099 437 (1984).

Schopnost absorbovat vodu nebo tělesné tekutiny a v nepřímé závislosti i mechanické pevnosti gelů v nabotnalém stavu jsou odvislé od vzájemného poměru obou složek kopolymeru. Podle nároků na jednu nebo druhou vlastnost se volí poměr makromonomeru do 0,5 až 10 hmot. dílů na 100 dílů kyseliny akrylové nebo metakrylové, respektive jejich solí alkalických kovů, tj. sodné nebo draselné.

Vlastní kopolymerační reakci lze provést všemi obecně známými způsoby za použití iniciátorů neob iniciačních systémů, vedoucích k radikálové kopolymerizaci, jako jsou například dibenzoylperoxid, kumenhydroperoxid, cyklohexanolperoxid, diacetylperoxid, di-terc.-butylperoxid, diisopropylperkarbonát, azo-bis-isobutyronitril, peroxodvojsíran draselný nebo amonný a jejich případná kombinace s látkami redukčního charakteru jako je například thiosíranem sodným, kyselinou askorbovou, hydroxyacetone, a ionty kovů jako Fe²⁺ nebo Cu⁺. Reakce lze nechat proběhnout buď v nepřítomnosti rozpouštědla (v bloku) nebo v jeho přítomnosti, tj. ve vodě, alkoholech, ketonech, případně aprotických rozpouštědlech typu dimetylformamid nebo N-metylpyrolidonu, případně ve směsi s vodou.

Jak bylo dříve prokázáno, kopolymerizace komerčních nízkomolekulárních monomerů 2-hydroxyethylmetakrylátu, hydroxyethylakrylátu, hydroxypropylakrylátu, N-vinylpyrolidonu - s makromonomerem oligouretanového typu podmiňuje relativně vysokou mechanickou pevnost výsledných produktů v nabotnalém stavu čs. AO 250 939. Ukázalo se, že tento úkaz se projevuje i v případě kopolymerizace akrylové nebo metakrylové kyseliny, respektive jejich solí alkalických kovů, které vykazují i při nabotnání destilovanou vodu na 10 000 až 35 000 původní hmoty, tj. při obsahu 1 až 0,286 % pevné hmoty dobrou mechanickou pevnost.

Stanovení botnavosti u těchto vysoce botnajících materiálů bylo provedeno tak, že do odměrného válce o objemu 250 ml bylo na dno umístěno 0,5 g rozdrčeného (rozemletého) kopolymeru a přelito destilovanou vodou do naplnění válce. Odečtením objemu gelu ve válci po 24 hodinách stání byla stanovena botnavost podělením získané hodnoty 0,5, respektive násobením 2. Násobíme-li výsledek 100, dostaneme konečný výsledek v %.

Jak vyplývá z dosavadního popisu i z dalších příkladů je způsob výroby těchto kopolymerů snadný a neliší se od obvyklých postupů.

P ř í k l a d 1

Příprava oligouretanu (makromonomeru) o molekulové hmotnosti 2 300 (podle čs. AO 223 409).

Do skleněného kotlíku o objemu 1 000 ml, opatřeného pláštěm, připojeným na thermostat, zpětným chladičem s chlorkalciovou uzávěrou, přívodem dusíku a teploměrem se umístilo 82,4 ml hexametylendiisokyanátu (obsahu NCO: 98,3 % th.), 9,15 ml, 2-hydroxyetyl-metakrylátu a 1,5 g tetrabutylcínu. Po 2 hodinách zahřívání při 50 °C, za míchání a v N-atmosféře se přidalo 300 ml dimethylformamidu, po zhomogenizování pak 53 g 2,2'-oxy(diethanolu), (dietylen-glykolu), rozpuštěného v 300 ml dimethylformamidu za přítomnosti 4,5 ml tetrabutylcínu. Ponecháno reagovat dalších 6 hodin. Poté byl produkt vysrážen nalitím reakční směsi do 8 l destilované vody za míchání, sraženina ponechána ve vodě přes noc při normální teplotě. Odfiltrovaná sraženina promyta vodou a vysušena ve vakuu do konstantní váhy.

Získáno 108 g suchého práškovitého produktu, u něhož byla průměrná číselná molekulová hmotnost stanovena z obsahu koncových dvojných vazeb (11 % mol) pomocí NMR.

P ř í k l a d 2

Do 100 ml Erlenmeyerovy baňky bylo dáno 50 g čerstvě předestilované kyseliny akrylové, 2,5 g makromonomeru na bázi oligouretanu o molekulové hmotnosti 2 300 a obsahu 11 mol % dvojných vazeb, připraveného dle příkladu 1 a přidáno 50 mg azobisisobutyronitrilu. Po důkladném promíchání na elektromagnetické míchačce byla směs rozdělena do 8 ampulí 10 ml, které byly nejprve probublány dusíkem, a po zatavení byla provedena kopolymerační reakce ve dvou stupních: nejprve 20 hodin při laboratorní teplotě (hlavní část reakce proběhla po cca 3 hodinách), pak 16 hodin při 40 °C. Po vyjmutí z ampulí byl produkt rozebrán na křížovém mlýně a přelit 12 500 ml 0,05 M hydroxidu sodného (NaOH). Po 24 hodinách byla kapalina nad nabotnalým gelem dekantována a 2x promyta 10 000 ml destilované vody. Po poslední dekantaci vody (pH 6,5) bylo přidáno 500 ml etanolu což vedlo k podstatnému odbotnávání gelu při zachování zrnité struktury. Ten byl odfiltrován a vysušen ve vakuové sušárně při 40 °C. Získaný práškovitý produkt po přelití 1 g destilovanou vodou nabotnal na objem 210 ml.

P ř í k l a d 3

Příprava oligouretanu (makromonomeru) na bázi difenylmetandiisokyanátu o $M_n = 2\ 800$.

Do skleněného kotlíku popsaného v příkladě 1 bylo naváženo 60 g 4,4'-metylenbis(fenylisokyanátu) (MDI), 440 g dimethylformamidu a 4,68 g 2-hydroxyethylmetakrylátu (HEMA). Tato směs byla zahřátá pod dusíkovou atmosférou na 50 °C a při této teplotě udržována po dobu 2 hodin. Poté byla přidána směs 15,26 g dietylenglykolu (DEG) a 8,47 g 1,4-butandiolu (BD). Pokračováno v reakci další 4 hodiny.

Použitý molární poměr výchozích složek:

$$\text{MDI:HEMA:DEG:BD} = 1,0:0,15:0,6:0,4$$

Po skončení reakce byla reakční směs ochlazena na teplotu místnosti a produkt vysrážen za intenzivního míchání v 10 l destilované vody a zpracován obdobně jako v příkladu 1. Po vysušení bylo získáno 86 g (98 % theorie) práškovitého makromonomeru o $M_n = 2\ 870$ (stanoveno metodou koncových skupin pomocí $^1\text{H-NMR}$).

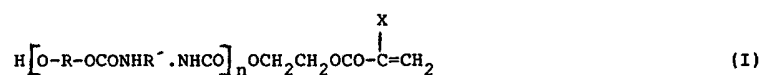
P ř í k l a d 4

Do skleněné baňky opatřené míchadlem, přívodem dusíku a teploměrem bylo dáno 10 g čerstvě předestilované kyseliny akrylové, 50 ml 3 M vodného hydroxidu sodného (NaOH) a

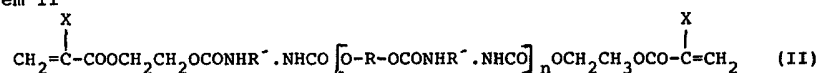
0,02 g makromonomeru o $M_n = 2\,870$ (viz příklad 3). Poté byla reakční směs promíchána a probublána dusíkem, načež bylo přidáno 0,25 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve formě 1% vodného roztoku a 0,25 ml 6 % vodného roztoku trietanolaminu. Za míchání byla teplota zvýšena na 40°C a udržována po dobu 6 hodin. Reakční produkt byl promyt 50% vodným etanolem a vysušen při sníženém tlaku a teplotě 50°C za 24 hodin. Absorpce destilované vody byla 31 000%.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Kopolymery kyseliny akrylové nebo metakrylové, respektive jejich solí alkalických kovů a makromonomeru na bázi oligourethanů zakončených na jednom nebo na obou koncích nenasycenou vazbou akrylátového nebo metakrylátového typu, případně jejich směsí, jejichž chemická struktura je vyjádřena obecným vzorcem I



nebo obecným vzorcem II



kde R představuje zbytek nízkomolekulárního alifatického diolu s 2 až 4 atomy uhlíku, R' představuje zbytek alifatického, aromatického nebo alifaticko-aromatického diisokyanátu, X je H nebo CH_3 a $n = 2$ až 40, přičemž jejich složení je dáno poměrem od 0,5 hmot. dílů do 10 hmot. dílů makromonomeru na 100 hmot. dílů kyseliny akrylové nebo metakrylové, respektive jejich solí alkalických kovů.