

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

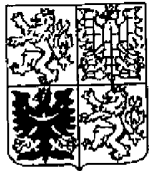
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 2183-97

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **11. 01. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **30.08.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/520793**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 12. 97**  
**(Věstník č. 12/97)**

(86) PCT číslo: **PCT/US96/00433**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/07832**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**A 61 L 15/42**  
**C 08 F 2/32**

(71) Přihlášovatel:

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

(72) Původce:

DesMarais Thomas Allen, Cincinnati, OH,  
US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273,  
Praha 4, 14021;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Absorpční pěny vyrobené z emulze voda-olej, s velkým poměrem množství vody ku oleji, vhodné pro absorpci vodných tekutin**

(57) Anotace:

Absorpční pěny schopné absorbovat a rozvést vodné tekutiny, zejména tělní výměšky jako je moč. Tyto absorpční pěny mají vysoký kapilární absorpční tlak a zároveň měrnou kapacitu, což umožňuje rozvést tekutiny s nebo bez pomoci tíže. Tyto absorpční pěny také účinně a bez zablokování propouštějí tyto tekutiny do sběrných materiálů s vyšším absorpčním tlakem (včetně sběrných pěnových absorpčních komponent). Tyto absorpční pěny se vyrábějí polymerací emulze voda-olej s velkým množstvím vody ku oleji (HIPE).

CZ 2183-97 A3

**ABSORPČNÍ PĚNY VYROBENÉ Z EMULZE VODA-OLEJ, S VELKÝM POMĚREM MNOŽSTVÍ  
VODY KU OLEJI, VHODNÉ PRO ABSORPCI VODNÝCH TEKUTIN**

**Oblast techniky**

Tato přihláška se týká flexibilních, mikroporéznych absorpčních polymerních pěnových materiálů s otevřenými buňkami. Konkrétněji se jedná o absorpční pěnové materiály vyrobené z emulze voda-olej s velkým poměrem množství vody ku oleji (HIPE), které jsou schopné absorbovat a rozvádět vodné tekutiny, např. moč.

**Dosavadní stav techniky**

Vývoj vysoce absorpčních materiálů pro použití jako jednorázové pleny, vložky pro inkontinentní dospělé a hygienické menstruační potřeby jako dámské vložky je komerčně značně zajímavý. Získání vysoce účinných absorpčních hmot bylo podmíněno vývojem relativně absorpční hmoty, která může absorbovat, rozvádět a zadržovat velké množství vyměšovaných tělních tekutin zejména moči. Z tohoto pohledu bylo zejména důležité použití některých absorpčních polymerů označovaných jako „hydrogely“, „superabsorbenty“ a „hydrokoloidní materiály“. Viz. např. US Patent 3 699 103 (Harper a kol., 13. 6. 1972) a US Patent 3 770 731 (Harmon, 20. 6. 1972), které uvádějí použití takových absorpčních polymerů v absorpčních výrobcích. Přímým důsledkem vývoje tenčích absorpčních hmot byl vývoj vysoce absorbujících plen, které mají výhodu schopnosti těchto absorpčních polymerů absorbovat velké množství vylučovaných tělních tekutin zejména při použití ve spojení s vláknitou maticí. Viz. např. US Patent 4 673 402 (Weisman a kol., 16. 6. 1987) a US Patent 4 935 022 (Lash a kol., 19. 6. 1990), které uvádějí dvouvrstvé hmoty obsahující vláknitou maticí a absorpční polymer vhodné pro výrobu vysoce účinných plen.

Tyto absorpční polymery byly dosud nepřekonatelné ve schopnosti zadržet velké množství tekutiny jako je moč. Reprezentativním příkladem takových absorpčních polymerů jsou lehce zesítené polyakryláty. Jako i řada dalších absorpčních polymerů tyto lehce zesítené polyakryláty obsahují velký počet karboxylových anionů připojených k polymernímu nosiči. Právě tyto nabitě

karboxylové skupiny umožňují polymeru následkem osmotických sil absorbovat vodné tělní tekutiny.

Absorpce založená na kapilárních silách je důležitá i u řady absorpčních výrobků včetně plen. Kapilární sorbenty mají výbornou účinnost z hlediska míry sání tekutiny, tj. schopnosti přesunout tekutinu z místa počátečního kontaktu. Výše uvedené dvouvrstvé sorbenty používají pro posun na počátku obdržené tělní tekutiny vrstvou sorbentu vláknitou maticí jako prostředek primárního kapilárního přenosu, takže tekutina může být absorbována a zadržena absorpčním polymerem umístěným ve vrstvách nebo zónách hmoty.

Jiné absorpční materiály schopné zajistit kapilární přesun tekutiny jsou polymerní pěny s otevřenými buňkami. Některé typy polymerních pěn již byly za účelem efektivního sání nebo zadržení tělních tekutin v absorpčních výrobcích použity. Viz. US Patent 3,563,243 (Lindquist, 6. 2. 1971) - absorpční vložky pro pleny apod., kde je primárním sorbentem vrstva hydrofilní polyuretanové pěny, US Patent 4,554,297 (Dabi, 19. 11. 1985) - absorpční polymery s buňkami vhodné pro použití do plen a menstruačních prostředků - a US Patent 4,740,520 (Garvey a kol. 26. 4. 1988) - absorpční prostředky jako pleny a dámské hygienické prostředky apod., které obsahují absorpční houbu vyrobenou z některých typů silně sajících zesíťovaných polyuretanových pěn).

Vhodně upravené hydrofilní polymerní pěny s otevřenými buňkami mohou zajistit kapilární sání tekutiny, přesun a zadržení potřebné při použití ve vysoce účinných absorpčních hmotách. Absorpční prostředky obsahující takové pěny mohou mít žádoucí integritu ve vlhku, padnout po celou dobu nošení a zachovat tvar (tzn. nebobtnají a nemuchlají se). Dále absorpční prostředky obsahující tyto pěny lze snáze vyrobit v komerčním měřítku. Např. absorpční pleny lze snadno lisovat a tvarovat z dlouhého pruhu pěny za zachování větší integrity a rovnoměrnosti než při použití vláknité absorpční tkaniny. Takové pěny lze připravit i v jakémkoliv požadovaném tvaru nebo tvarovat do jednodílných plen.

Zejména vhodné absorpční pěny pro absorpční prostředky jako jsou pleny byly vyrobeny z HIPE. Viz. např. US Patent 5,260,345 (DesMarais a kol., 9. 11.

1993) a US Patent 5,268,224 (DesMarais a kol., 7. 12. 1993). Tyto absorpční HIPE pěny mají pro manipulaci s tekutinou následující požadované vlastnosti:

- a) dobře sají a rozvádí tekutinu (vlastnosti pro transport vsáté moči nebo jiné tělní tekutiny z primárně zasažené zóny do volného zbytku pěny, což umožňuje přijmout další výron tekutiny
- b) velká zadržovací kapacita s poměrně velkou kapacitou při zatížení, tj. stlačení.

Tyto HIPE absorpční pěny jsou také dostatečně flexibilní a měkké pro zajištění vysokého stupně pohodlí uživatele absorpčního prostředku, jež může být značně tenký dokud není následně navlhčen absorbovanou tělní tekutinou. Viz. také US Patent 5 147 345 (Young a kol., 15. 8. 1994), který uvádí absorpční hmoty s *tekutinu sající/rozvádějící složkou*, které mohou být hydrofilní, flexibilní pěny s otevřenými buňkami jako melamin-formaldehydové pěny (např. BASOTECT od firmy BASF), a *tekutinu zadržující/rozvádějící složkou*, což je absorpční pěna na bázi HIPE.

Tyto pěnové sající/rozvádějící složky umožňují rychlé sání tekutiny i její účinné rozdělení nebo rozvedení do dalších složek sorbentu s vyšším absorpčním tlakem než je desorpční tlak sající/rozvádějící pěny. Tato vlastnost desorpce tekutiny je vůči jiným složkám prostředku je důležitá pro zajištění schopnosti přijímat opakované výrony tekutiny a udržovat suchou pokožku uživatele. To rovněž umožňuje, aby sající/rozvádějící pěna sloužila jako zásobník s volným objemem nebo tlumicí zóna pro prozatímní zadržení tekutiny, která se může vytlačit se zadržovací složky (při extrémním tlaku během použití absorpčního prostředku).

Předávání tekutiny dalším částem prostředku musí probíhat bez zdeformování nebo zablokování sající/rozvádějící pěnové složky. Sající/rozvádějící pěnové složky musí také snadno přijímat tekutinu s nebo bez pomoci její váhy. Sající/rozvádějící pěnové složky musí být dále estetické, měkké a pružné a mít dobrou soudržnost v suchém i vlhkém stavu.

Materiály vhodné pro tyto sající/rozdávající pěnové složky jsou uvedeny v USSN 08/370 695 (Stone a kol., 10. 1. 1995) přihlášce očekávající vyřízení. Zatímco tam uvedené materiály dobře fungují jako uvedené složky, zůstává potřeba zlepšit jejich schopnost desorpce tekutiny do zadržovací složky. Proto existuje potřeba absorpční polymerní pěny s otevřenými buňkami (zejména HIPE pěny), která:

- 1) může fungovat jako sající/rozdávající složka absorpčního prostředku
- 2) má zlepšené desorpční vlastnosti pro ponechání jiné složky prostředku (s vyšším absorpčním tlakem než je desorpční tlak sající/rozdávající pěny) oddělit tekutinu bez zablokování sající/rozdávající pěny.
- 3) udrží pokožku uživatele suchou i při výronu a stlačení
- 4) je pro uživatele absorpčního prostředku měkká, flexibilní a pohodlná
- 5) má velkou kapacitu pro tekutinu

což umožňuje použití do plen a jiných absorpčních prostředků, které účinně využijí složky prostředku.

### **Podstata vynálezu**

Předkládaný vynález se týká polymerních pěnových materiálů schopných sání a zadržení vodných tekutin zejména vyměšovaných tělních tekutin jako je moč. Tyto absorpční polymerní pěnové materiály obsahují hydrofilní, flexibilní, neionogenní polymerní pěnu se spojenými otevřenými buňkami.

Pěna má následující vlastnosti:

- A) kapacita po desorpci při 30 cm o 10 % menší než je volná absorpční kapacita pěny
- B) kapilární absorpční tlak (tj. výška při 50 % kapacity) 3 až 20 cm
- C) kapilární desorpční tlak (tj. výška při 50 % kapacity) 8 až 25 cm
- D) odolnost proti deformaci tlakem 5 až 85 % při měření za tlaku upevnění 5,19 kPa (0,74 psi)
- E) volná kapacita sorbentu 12 až 125 g/g

Kromě rychlého sání a rozvádění tělních tekutin absorpční pěny v souladu s předkládaným vynálezem předávají tyto tekutiny účinně další tekutinu zadržujícím složkám (včetně na pěně založeným zadržujícím složkám).

Absorpční pěny v souladu s předkládaným vynálezem spojují velký kapilární absorpční tlak a měrnou hmotnostní kapacitu (v porovnání s běžnými pěny), což jim umožňuje sát tekutinu s nebo bez pomoci její váhy. Má se za to, že zlepšené desorpční vlastnosti předkládaných pěn jsou důsledkem (alespoň částečně) rovnoměrnějšího rozdělení velikosti buněk v porovnání se staršími pěny včetně těch, které jsou uvedeny v USSN 08/370 695 (Stone a kol., 10. 1. 1995) přihlášce očekávající vyřízení. V každém případě jsou desorpční vlastnosti zlepšeny dále uvedeným zdokonalením zpracování.

Absorpční pěny v souladu s předkládaným vynálezem jsou rovněž dostatečně estetické, protože jsou měkké, elastické a soudržné. Výsledkem je, že absorpční pěny v souladu s předkládaným vynálezem jsou zejména vhodné pro vysoce účinné absorpční prostředky jako pleny; vložky-pro inkontinentní dospělé, dámské vložky apod.

Zejména důležitou vlastností pěn v souladu s předkládaným vynálezem je, že ne nejsou při desorpci jinými složkami prostředku zablokovány. Má se za to, že tato odolnost vůči stlačení (tj. odolnost proti zhroucení) hydrostatickým tlakem je důsledkem toho, že desorpční tlak těchto pěn v expandovaném stavu je menší než tlak nutný pro tlakové prohnutí. Související důležitá vlastnost těchto pěn ve vlhkém stavu je, že po aplikaci a uvolnění mechanického stlačení samovolně opět expandují, zatímco opět ale neabsorbují tekutinu. Tzn. že tyto pěny při expanzi resp. návratu do expandovaného stavu po odvodnění desorpcí, mechanickým stlačením nebo jejich kombinací sají vzduch. Toho důsledkem je obnovení schopnosti těchto pěn rychle sát tekutiny a pěna zajišťuje větší pocit sucha.

Předkládaný vynález se dále týká způsobu získání této absorpční pěny polymerací specifického typu emulze voda-olej nebo HIPE s malým množstvím olejové fáze a velkým množstvím vodné fáze. Tento proces zahrnuje následující kroky:

A) příprava emulze olej-voda při teplotě 50 °C a vyšší za nízkého smykového míchání do rychlosti  $1000 \text{ s}^{-1}$  z:

1/ olejové fáze obsahující:

- a) 85 až 98 % hmotnostních monomeru schopného tvořit kopolymer s  $T_g$  do 35 °C, který obsahuje:
- 30 až 80 % hmotnostních alespoň jednoho ve vodě nerozpustného monofunkčního monomeru schopného tvořit ataktický amorfní polymer s  $T_g$  do 25 °C
  - 5 až 40 % hmotnostních alespoň jednoho ve vodě nerozpustného monofunkčního ko-monomeru schopného předat pevnost stejnou jako styren
  - 5 až 25 % hmotnostních prvního ve vodě nerozpustného, polyfunkčního zesíťujícího činidla ze skupiny: divinylbenzen, trivinylbenzen, divinyltoluen, divinylxylen, divinylnaftalen, divinylalkylbenzen, divinylfenantren, divinylbifenyl, divinyl-difenylmethan, divinylbenzyl, divinylfenylether, divinyl-difenylsulfid, divinylfuran, divinylsulfid, divinylsulfon a jejich směsi
  - 0 až 15 % hmotnostních prvního ve vodě nerozpustného, polyfunkčního zesíťujícího činidla ze skupiny: polyfunkční akryláty, methakryláty, akrylamidy, methakrylamidy a jejich směsi a
- b) 2 až 15 % hmotnostních emulgátoru, což je v oleji rozpustný a pro tvorbu stabilní emulze voda-olej vhodný reagens a emulze obsahuje:
- primární emulgátor obsahující alespoň 40 % hmotnostních emulgační složky ze skupiny: diglycerol monoestery lineárních nenasycených C16-C22 mastných kyselin, diglycerol monoestery rozvětvených C16-C24 mastných kyselin, diglycerol monoalifatické ethery rozvětvených C16-C24 alkoholů, diglycerol monoalifatické ethery lineárních nenasycených C16-C22 mastných alkoholů, diglycerol monoalifatické ethery lineárních nasycených C12-C14 alkoholů, sorbitan monoestery lineárních nenasycených C16-C22 mastných kyselin, sorbitan monoestery rozvětvených C16-C24 mastných kyselin a jejich směsi nebo
  - směs primárního emulgátoru mající alespoň 20 % hmotnostních této emulgační složky a některého sekundárního emulgátoru v hmotnostním poměru primárního ku sekundárnímu emulgátoru 50:1 až 1:4 a

2/ vodné fáze, což je vodný roztok obsahující:

- i) 0,2 až 20 % hmotnostních ve vodě rozpustného elektrolytu a
- ii) účinné množství polymeračního iniciátoru

3/ objem do hmotnostního poměru vodné ku olejové fázi 12:1 až 125:1 a

B) polymerace monomeru v olejové fázi emulze voda-olej za vzniku polymerního pěnového materiálu a

C) případně odvodnění polymerního pěnového materiálu.

Způsob v souladu s předkládaným vynálezem umožňuje připravit tyto absorpční pěny schopné sát, rozvést a rychle desorbovat tekutiny, což je důsledkem kombinace dvou faktorů, které jsou oba dále detailně komentovány. Obecně je jedním faktorem pomalé míchání při přípravě HIPE. Druhý faktor je použití robustnějšího emulgačního systému, který umožňuje připravit a přelévat HIPE při poměrně vysoké teplotě např. nad 50 °C.

## POPIS OBRÁZKŮ

**Obrázek 1** vyjadřuje závislost absorpce tří HIPE pěn nalitých na různých místech do otvorů ve stěně a rychlost místo-konec.

**Obrázek 2** vyjadřuje závislost desorpce stejných tří HIPE pěn.

**Obrázek 3** je mikrofotografie (50 x zvětšeno) části absorpční polymerní pěny v souladu s předkládaným vynálezem vyrobené z HIPE s poměrem voda-olej 40:1 a nalité při 147 °C. Složení monomeru je 42:58 hmotnostních dílů divinylbenzenu (DVB; 42,9 % hmotn. divinylbenzenu) ku 2-ethylhexyl akrylátu. Bylo použito 6 % hmotn. olejové fáze diglycerol monooleátu (DGMO) jako emulgátoru.

**Obrázek 4** je mikrofotografie (250 x zvětšeno) pěny z obrázku 3.

**Obrázky 5 a 6** jsou horní a boční pohled na složení více vrstevného prostředku, kde složka sající/rozvádějící tekutinu leží přes podložní sající/rozvádějící složku.

**Obrázek 7** je rozložená více vrstevná plena mající sající/rozvádějící pěnovou vrstvu s tvarem přesýpacích hodin přes zadržovací/rozváděcí vrstvu s modifikovaným tvarem přesýpacích hodin.

## I. Polymerní absorpční pěny

### A. Obecné vlastnosti pěny

Polymerní pěny v souladu s předkládaným vynálezem vhodné pro absorpční prostředky mají otevřené buňky. Tzn. že jednotlivé buňky pěny jsou zcela bez překážek spojeny se svými sousedy. Buňky takto otevřené pěny mají mezibuněčné otvory (okna), které jsou dostatečně velké, aby umožnily rychlý přesun tekutiny z jedné buňky do druhé ve struktuře pěny.

Tyto pěny s otevřenými buňkami mají mřížkovitý charakter, kdy jsou jednotlivé buňky charakteristické množstvím vzájemných spojení do trojrozměrné zesítené tkaniny. Jednotlivé řetězce polymerního materiálu, které tvoří tuto mřížku lze označit jako trávky. Pěny s otevřenými buňkami mající charakteristickou trávovou strukturu jsou uvedeny na mikrofotografiích na obr. 3 a 4. Pro účely předkládaného vynálezu se za pěnu s otevřenými buňkami pokládá materiál, kde alespoň 80 % buněk pěny o velikosti alespoň 1  $\mu\text{m}$  ve spojení tekutinou s alespoň jednou sousední buňkou.

kromě otevřených buněk se tyto polymerní pěny vyznačují dostatečnou hydrofilitou, aby mohly absorbovat vodné tekutiny. Vnitřní povrch pěny je činěn hydrofilním působením zbytkové hydrofilizující povrchově aktivní látky ponechané v pění po polymeraci nebo úpravou po polymeraci, jak je popsáno dále.

Stupeň hydrofility těchto polymerních pěn lze kvantifikovat adhezní tenzí projevenou při spojení a absorbovatelnou testovací tekutinou. Adhezní tenzi těchto pěn lze stanovit experimentálně pomocí postupu, kdy se na vzorku o známých rozměrech a kapilárním savém specifickém povrchu měří hmotnostní absorpce testovací tekutiny např. umělé moči. Tento postup je detailně popsán v Testovacích metodách US Patentu 5 387 207 (Dyer a kol., 7. 2. 1995). Pěny vhodné jako sorbenty v souladu s předkládaným vynálezem mají adhezní tenzi 15 až 65 dynů/cm, výhodněji 20 až 65 dynů/cm (podle stanovení kapilární sací absorpcí syntetické moči s povrchovou tenzí  $65 \pm 5$  dynů/cm).

Důležitou vlastností těchto pěn je jejich teplota přechodu na sklo ( $T_g$ ).  $T_g$  reprezentuje střed úsečky přechodu polymeru mezi skupenstvími sklo-guma. Pěny, které mají  $T_g$  větší než je teplota použití, mohou být velmi pevné ale také velmi rigidní a potenciálně náchylné na lom. Takovým pěnám dlouho trvá, než při teplotě nižší než  $T_g$  zareagují. Požadovaná kombinace mechanických vlastností, specifické pevnosti a pružnosti vyžaduje dosti selektivní výběr typu a množství monomeru.

Pěny v souladu s předkládaným vynálezem mají  $T_g$  co nejnižší za dodržení příslušné pevnosti. Proto se monomery volí, aby co nejvíc poskytovaly odpovídající homopolymery s nízkým  $T_g$ . Bylo zjištěno, že délka řetězce alkylové skupiny akrylátových a methakrylátových ko-monomerů může být větší než bylo předpovězeno podle  $T_g$ -homologní řady homo-polymerů. Konkrétně bylo objeveno, že homologní řada alkyl akrylátových nebo methakrylátových homopolymerů má minimální  $T_g$  při délce uhlíkového řetězce 8 atomů. V kontrastu s tím, se minimální  $T_g$  kopolymeru v souladu s předkládaným vynálezem dosáhne při délce uhlíkového řetězce 12 atomů. Přitom lze místo akrylátů a methakrylátů, jejichž dostupnost je v současné době značně omezená, jako monomery použít alkyl substituované styreny.

Dále je důležitý i tvar oblasti přechodu polymeru na sklo, tj. zda je v závislosti na teplotě úzká nebo široká. Tento tvar je zejména důležitý, pokud je teplota použití (obvykle okolní nebo tělní teplota) blízká  $T_g$  polymeru. Širší přechodová oblast může např. znamenat neúplný přechod při teplotě použití. Pokud je přechod při teplotě použití neúplný, polymer vykazuje větší rigiditu a je méně pružný. Obráceně, pokud je přechod při teplotě použití úplný, vykazuje polymer rychlejší obnovení po stlačení. Proto je žádoucí  $T_g$  a šířku přechodové oblasti polymeru pro dosažení potřebných mechanických vlastností řídit. Obecně je výhodné, pokud je  $T_g$  polymeru alespoň o 10 °C nižší než teplota použití.  $T_g$  a šířka přechodové oblasti jsou odvozeny od ztráty tangenty vs. křivka teploty z dynamické mechanické analýzy (DMA), která je popsána dále v oddílu Testovací metody.

### ***B. Vlastnosti pěny důležité pro sání a rozvod tekutin bez zhroucení***

### 1. Kapilární absorpční a desorpční tlak

Důležitou vlastností vhodných absorpčních pěn v souladu s předkládaným vynálezem je jejich kapilární absorpční tlak. Kapilární absorpční tlak souvisí se schopností pěny sát tekutinu ve svislém směru. Viz. P.K: Chatterjee a H.V. Nguyen, „Absorbency“, Textile Science a Technology, 7; P.K: Chatterjee, Ed. Elsevier: Amsterdam, 1985, kapitola 2. Pro účely předkládaného vynálezu je zajímavý kapilární absorpční hydrostatický tlak, při kterém svisle sátá tekutina tvoří 50 % volné kapacity sorbentu v rovnováze při 31 °C.

Hydrostatický tlak je reprezentován sloupcem tekutiny (např. umělé moči) výšky  $h$ . Jak uvádí obr. 1, pro pěny v souladu s předkládaným vynálezem se jedná o typický inflexní bod na křivce kapilární absorpce.

Obr.1 uvádí absorpční křivku pro tři pěny. Z těchto absorpčních křivek byly stanoveny absorpční tlaky, které jsou shrnuty v následující Tabulce 1.

**Tabulka 1**

Pěna	Rychlost smyku	Absorpční tlak
A	2767/s*	> 8
B	540/s**	9
C	180/s***	6

\* vzd. stěny rotoru od otvoru 0,8 mm (1,5 % průměru válce); rychlost konce rotoru 212 cm/s

\*\* vzd. stěny rotoru od otvoru 1,5 mm (3 % průměru válce); rychlost konce rotoru 83,3 cm/s

\*\*\* vzd. stěny rotoru od otvoru 3 mm (6 % průměru válce); rychlost konce rotoru 54,9 cm/s

Důležitou vlastností pěn v souladu s předkládaným vynálezem z hlediska schopnosti sát a rozvádět tekutinu je jejich desorpční tlak. Kapilární desorpční tlak odpovídá schopnosti pěny zadržet tekutinu při různých hydrostatických silách (v rovnováze) při 22 °C. Pro účely v souladu s předkládaným vynálezem je zajímavý hydrostatický tlak (tj. výška), při kterém je nasycení tekutinou 50 % volné kapacity sorbentu (v rovnováze) při 22 °C. Jak uvádí obrázek 2, pro pěny v souladu s předkládaným vynálezem se jedná o inflexní bod na křivce kapilární desorpce.

Obrázek 2 uvádí desorpční křivku dříve popisovaných tří pěn. Z těchto desorpčních křivek byl stanoven desorpční tlak, který je shrnut v Tabulce 2.

**Tabulka 2**

Pěna	Rychlost smyku	Desorpční tlak	Kapacita po desorpci <sup>1</sup>
A	2767/s*	27	38 %
B	540/s**	19	5,8 %
C	180/s***	16	3,3 %

\* vzd. stěny rotoru od otvoru 0,8 mm (1,5 % průměru válce); rychlost konce rotoru 212 cm/s

\*\* vzd. stěny rotoru od otvoru 1,5 mm (3 % průměru válce); rychlost konce rotoru 83,3 cm/s

\*\*\* vzd. stěny rotoru od otvoru 3 mm (6 % průměru válce); rychlost konce rotoru 54,9 cm/s

<sup>1</sup> měřeno z desorpční křivky jako procento při 30 cm (g/g) porovnáním s kapacitou volného sorbentu (g/g)

Kapilární desorpční tlak je důležitý v poměru k absorpčnímu tlaku další složky sorbentu, zejména složky pro zadržení tekutiny. Pokud složka prostředku, která tekutinu saje jí i silně zadržuje, dochází k omezení schopnosti prostředku tekutinu odvádět pryč. To může způsobit, že savá složka zůstává nasycená tekutinou, což vede k náchylnosti absorpčního prostředku k prosakování. Pěny v souladu s předkládaným vynálezem mají desorpční tlak dostatečně nízký, takže je zadržovací složka prostředku může účinně vysušit (desorbovat). To obnovuje kapacitu pěny přijmout další výron tekutiny (od uživatele nebo po stisknutí zadržovací složky), a tak udržovat vrstvu (např. horní povlak) přiléhající k pokožce uživatele suchou. Údaje v Tabulce 2 ukazují, jak lze tuto schopnost řídit výběrem správných podmínek zpracování (např. rychlosti smyku, která je daná rychlostí konce pohonu a vzdáleností od otvoru stěny). Důležité je, že pěny B a C, které byly připraveny za nízkého smýkání mají potřebný desorpční tlak a kapacitu po desorpci při 30 cm. Narozdíl od toho pěna A vyrobená při vysokém smýkání potřebné desorpční vlastnosti nemá.

Absorpční pěny v souladu s předkládaným vynálezem mohou být snadno desorbovány jinou složkou sorbentu, která má tekutinu zadržovat včetně konvenčních absorpčních gelových materiálů např. uvedených v US Patent 5,061,259 (Goldman a kol., 29. 10. 1991), US Patent 4,654,039 (Brandt a kol.,

31. 3. 1987 a 19. 4. 1988 jako Re 32,649), US Patent 4,666,983 (Tsubakimoto a kol., 19. 5. 1987) a US Patent 4,625,001 (Tsubakimoto a kol., 25. 11. 1986) a dále absorpčních makrostruktur z těchto absorpčních gelových materiálů vyrobených - viz. např. US Patent 5,102,597 (Roe a kol., 7. 4. 1992) a US Patent 5,324,561 (Rezai a kol., 23. 6. 1994). Tyto absorpční pěny mohou být snadno desorbovány i jinými polymerními absorpčními pěny, které nasátou tekutinu zadržují, uvedené např. v US Patent 5 268 224 (DesMarais a kol., 7. 12. 1993), US Patent 5,387,207 (Dyer a kol., 7. 2. 1995) a US Application 08/370,922 (Thomas A. DesMarais a kol., 10. 1. 1995) č. 5541. Proto absorpční pěny v souladu s předkládaným vynálezem velmi dobře fungují při opakovaném výronu, protože rychle odvádějí nasátou tekutinu do jiné složky, která ji zadržuje.

Kapilární absorpční tlak lze určit ze svislé sací kapacity sorbentu, která se měří podle oddílu Testovací metody US Patentu 5 387 207 (Dyer a kol., 7. 2. 1995) při 31 °C místo 37 °C. Získané údaje poskytují křivku, ze které se stanoví kapilární absorpční tlak.

Kapilární desorpční tlak se stanoví postupem popsáním v oddílu Testovací metody. Pro získání údajů pro desorpční křivku se vzorek pěny nasatí vodou, svisle zavěsí a nechá desorbovat, dokud se nedosáhne rovnováhy (tzv. desorpční rovnováhy). Potom se vynese obsah tekutiny jako funkce výšky. Z této křivky se pak stanoví kapilární desorpční tlak tj. hydrostatický tlak, při kterém je obsah tekutiny 50 % kapacity volného sorbentu.

Vhodné absorpční pěny v souladu s předkládaným vynálezem mají kapilární absorpční tlak 3 až 20 cm a kapilární desorpční tlak 8 až 25 cm. Zejména výhodné absorpční pěny v souladu s předkládaným vynálezem mají kapilární absorpční tlak 3 až 15 cm a kapilární desorpční tlak 8 až 20 cm.

## *2. Obsah po desorpci*

Dalším měřítkem schopnost pěny desorbovat tekutinu je kapacita různých částí pěny absorbovat tekutinu po desorpci. Termín „obsah po desorpci“ znamená relativní množství testovací tekutiny (umělé moči), daného vzorku pěny nebo její části, zadržené v buněčné struktuře na jednotku hmotnosti pevné hmoty ve

vzorku po dosažení desorpční rovnováhy. Pěny v souladu s předkládaným vynálezem mají obsah po desorpci při 30 cm (zde označovanou jako „obsah po desorpci při 30 cm) méně než 10 % kapacity volné absorpční pěny. Obsah po desorpci lze stanovit z desorpční křivky např. na obr. 2. Volná kapacita sorbentu se stanoví, jak je uvedeno níže.

Pěny v souladu s předkládaným vynálezem mají obsah po desorpci při 28 cm s výhodou méně než 10 % kapacity volné absorpční pěny.

### 3. *Odolnost proti deformaci tlakem*

Důležitou mechanickou vlastností absorpčních pěn v souladu s předkládaným vynálezem je jejich pevnost stanovená jako odolnost proti deformaci tlakem

(RTCD): RTCD je funkcí modulu pružnosti polymeru a hustoty a struktury mřížky pěny. Modul pružnosti polymeru je dán následujícími faktory:

- a) složení polymeru
- b) podmínky polymerace (např. její úplnost s ohledem na zesílení)
- c) míra plasticity polymeru daná zbytkovým materiálem, např. emulgátorem zbylým v pění po zpracování.

Pro použití jako složka sací/rozdávající tekutinu do absorpčních prostředků jako jsou pleny, musí být pěny v souladu s předkládaným vynálezem náležitě odolné proti deformaci nebo stlačení silami působícími, když jsou tyto materiály napuštěny po absorpci nebo zadržení tekutiny. Toto je zejména důležité při rozvedení tekutin gradientem sorpčního tlaku nebo vymačkání ze sací/rozdávěcí složky do jiné složky, která tekutinu zadržuje v absorpčním prostředku. Sací/rozdávěcí pěny v souladu s předkládaným vynálezem zajišťují rovnováhu mezi kapilárním desorpčním tlakem a pevností pěny, kvůli zabránění nežádoucího zhroucení během rozvádění.

Pokud je kapilární desorpční tlak pěny větší než RTCD a/nebo re-expanzní pevnost (tj. expanzní tlak při určitém procentu stlačení), má pěna tendenci ke zhroucení (zablokování) při desorpci a tak zůstat v nasyceném, stlačeném stavu. V tomto stavu sací/rozdávěcí pěna působí na dotyk vlhkým dojmem, což vede k vlhké pokožce uživatele. Toto zároveň snižuje rychlost sání dalšího výronu tekutiny.

Pokud je ale pěna příliš pevná, vypadá a působí tuhým a neestetickým dojmem. Jedním z mechanismů, kterým pěna v souladu s předkládaným vynálezem může rozvádět a rozdělovat tekutinu je mechanické čerpání. Proto může být pro sací/rozdávěcí pěnu během použití výhodné do určité míry stlačení, které musí uživatel znát (vyzkoušet) a které podpoří tento přídavný rozváděcí mechanismus.

RTCD polymerní pěny v souladu s předkládaným vynálezem lze stanovit z míry vymačkání způsobeného vzorku nasycené pěny určitým omezeným tlakem po určitou dobu. Způsob provedení tohoto speciálního testu je popsán v oddílu testovací metody. Pěny vhodné jako sorbenty pro sání a rozvedení tekutin mají odolnost proti tlakové deformaci takové, že při působení tlaku 5,1 kPa dochází ke stlačení pěny o 5 až 85 %. Tím způsobené výhodné vymačkání je 5 až 65 %, výhodněji 5 až 50 %.

#### *4. Schopnost obnovy tvaru po vymačkání*

Obnova po vymačkání (RFWC) je tendence nebo sklon kousku mokré pěny k rychlému návratu do původních rozměrů po deformaci nebo stlačení silou vznikající při výrobě nebo použití bez zadržení objemu volné tekutiny k vyčerpání během opětovné expanze. Řada pěn s vysokým kapilárním tlakem (např. podle US Patent 5 268 224 (DesMarais a kol., 7. 12. 1993) a US Patent 5 387 207 (Dyer a kol., 7. 2. 1995) opětovně expanduje obtížně. Zároveň bylo objeveno, že opětovná expanze je pro sací/rozdávěcí pěnu ještě obtížnější, pokud je pro tekutinu konkurencí složky s vyšším absorpčním tlakem, jak je to u absorpčních prostředků typické.

Vhodný postup pro stanovení schopnosti obnovení po stlačení v mokřém stavu je uveden v oddílu Testovací metody. Tento postup obecně zahrnuje stlačení vzorku pěny, která před tím byla nasycena na svou kapacitu volného sorbentu umělou močí a umístěna na podložku z materiálu s vysokým kapilárním absorpčním tlakem. Vzorek byl držen stlačený 75 % po dobu 5 minut při teplotě 31 °C, a pak bylo stlačení uvolněno. Po 2 minutách soutěže s materiálem s vysokým kapilárním absorpčním tlakem o tekutinu (vzorek mohl opět

expandovat) byla změřena tloušťka vzorku. Míra, do jaké vzorek obnovil původní tloušťku se považuje za schopnost obnovy po vymačkání.

Výhodné absorpční pěny v souladu s předkládaným vynálezem obecně vykazují schopnost obnovení tvaru po dvou minutách po uvolnění stlačení alespoň na 60 %, výhodněji na 75 %, nejvýhodněji na 90 % plně expandované tloušťky.

### *5. Kapacita volného sorbentu*

Další důležitou vlastností absorpčních pěn v souladu s předkládaným vynálezem je jejich volná kapacita. „Kapacita volného sorbentu“ je celkové množství testovací tekutiny (umělé moči), které daný vzorek pěny absorbuje do své buněčné struktury na jednotku pevné hmoty vzorku. Pěny zejména vhodné pro absorpční prostředky jako jsou pleny musí mít alespoň minimální kapacitu volného sorbentu. Pěny v souladu s předkládaným vynálezem zejména vhodné pro absorpční prostředky pro absorpci moči mají kapacitu volného sorbentu 12 až 125 g/g, s výhodou 20 až 90 g/g, výhodněji 25 až 75 g/g, nejvýhodněji 30 až 55 g/g umělé moči na gram suché pěny. Vhodný postup pro stanovení kapacity volného sorbentu je uveden v oddílu Testovací metody.

### **C. Další vlastnosti polymerní pěny**

#### *1. Velikost buněk a otvorů*

Vlastnost vhodná pro definici výhodné polymerní pěny je struktura buněk. Buňky pěny zejména tvořené polymerací olejové fáze obsahující monomer, kterou obklopují kapky vodní fáze bez monomeru, mají často důkladně kulový tvar. Tyto kulové buňky jsou spolu propojeny otvory, které jsou zde označeny jako otvory mezi buňkami. Velikost i průměr takových kulových buněk a průměr otvorů mezi nimi se běžně používají pro obecnou charakterizaci pěny. Protože buňky a otvory mezi nimi v daném vzorku nemusí mít nutně stejnou velikost, uvádí se často průměrná hodnota.

Velikost buněk a otvorů jsou parametry, které ovlivňují řadu důležitých mechanických i jiných vlastností pěny v souladu s předkládaným vynálezem

včetně nasákivosti tekutinou a kapilárního tlaku, který ve struktuře buněk vzniká. Pro stanovení průměrné velikosti buněk a otvorů v pění existuje řada technik. Nejvhodnější technikou je jednoduché měření založené na skenovací elektronové mikrofotografii vzorku pěny. Obrázky 3 a 4 ukazují např. typickou strukturu HIPE pěny v souladu s předkládaným vynálezem. Na obrázku 4 je i měřítko reprezentující 20  $\mu\text{m}$ . Toto měřítko lze použít pro stanovení průměrné velikosti buněk a otvorů při analýze obrazu. Pěny vhodné jako sorbenty pro vodné tekutiny v souladu s předkládaným vynálezem mají s výhodou průměrnou velikost buňky 20 až 200  $\mu\text{m}$ , výhodněji 30 až 190  $\mu\text{m}$ , nejvýhodněji 80 až 180  $\mu\text{m}$  a průměrnou velikost otvorů 5 až 45  $\mu\text{m}$ , výhodněji 8 až 40  $\mu\text{m}$  a nejvýhodněji 20 až 35  $\mu\text{m}$ .

### *2. Kapilární sací specifický povrch*

„Kapilární sací specifický povrch“ je část povrchu polymerní mřížky přístupná testovací tekutině. Kapilární sací specifický povrch je dán velikostí buněk pěny a hustotou polymeru, a je proto veličinou vhodnou pro stanovení celkového povrchu mřížky pěny aktivního při absorpci.

Pro účely předkládaného vynálezu se kapilární sací specifický povrch stanovuje měřením kapilární absorpce tekutiny s malým povrchovým napětím (např. etanolu) ve vzorku pěny známé hmotnosti a rozměrů. Detailní popis tohoto postupu měření specifického povrchu je uveden v oddílu Testovací metody US Patentu 5,387,207 (Dyer a kol., 7. 2. 1995). Samozřejmě lze použít a jakýkoliv jiný vhodný způsob stanovení kapilárního sacího specifického povrchu.

Pěny v souladu s předkládaným vynálezem vhodné jako sorbenty mají kapilární sací specifický povrch alespoň 0,2  $\text{m}^2/\text{g}$ , typicky 0,3 až 5  $\text{m}^2/\text{g}$ , s výhodou 0,3 až 2,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , nejvýhodněji 0,3 až 1,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### *3. Povrch na jednotku objemu pěny*

Specifický povrch pěny na jednotku objemu je vhodný pro empirickou definici struktury pěny, která se nezhroutí nebo nezůstane ve zhrouteném stavu při desorpci např. sušení nebo stlačení ve vlhkém stavu. Viz. US Patent 5,387,207 (Dyer a kol., 7. 2. 1995), kde je specifický povrch pěny na jednotku objemu

podrobně diskutován ve vztahu ke zhroucení pěny. Termín „specifický povrch pěny na jednotku objemu“ je kapilární sací specifický povrch pěny násobený její hustotou v expandovaném stavu. Bylo objeveno, že maximální specifický povrch pěny na jednotku objemu koreluje se schopností pěny zůstat v expandovaném stavu po stlačení ve vlhkém stavu. Pěny v souladu s předkládaným vynálezem mají specifický povrch pěny na jednotku objemu  $0,06 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ , s výhodou  $0,0075$  až  $0,06 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ , výhodněji  $0,0075$  až  $0,04 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ , nejvýhodněji  $0,008$  až  $0,002 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .

#### 4. Hustota pěny

„Hustota pěny“ (tj. počet gramů pěny na  $\text{cm}^3$  objemu pěny na vzduchu) se zde myslí v suchém stavu. Hustota pěny stejně jako kapilární sací specifický povrch pěny ovlivňuje účinnost a mechanické vlastnosti absorpční pěny.

Pro měření hustoty pěny lze použít jakoukoliv vhodnou gravimetrickou metodu stanovení hmotnosti materiálu na jednotku objemu pěny - např. ASTM gravimetrický postup podrobně popsáný v oddílu Testovací metody US Patentu 5 387 207 (Dyer a kol.). Polymerní pěny v souladu s předkládaným vynálezem vhodné jako sorbenty mají hustotu v suchém stavu  $0,0079 \text{ g}/\text{cm}^3$ , s výhodou  $0,011$  až  $0,038 \text{ g}/\text{cm}^3$ , nejvýhodněji  $0,032 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

## II. Příprava polymerní pěny z HIPE

### A. Obecná část

Polymerní pěny v souladu s předkládaným vynálezem se připravují polymerací emulzí voda-olej s velkým poměrem množství vody ku oleji, které se v tomto oboru označují jako „HIPE“. Polymerní pěnové materiály, které vznikají polymerací těchto emulzí se zde označují jako „HIPE pěny“.

Pro ovlivnění struktury, mechanických vlastností a účinnosti výsledné polymerní pěny je kromě řady dalších parametrů důležité relativní množství vodné a olejové fáze použité pro přípravu HIPE. Poměr vodné a olejové fáze souvisí (nepřímo úměrně) s hustotou pěny a ovlivňuje velikost buněk a kapilární sací

specifický povrch pěny a rozměry trámů, které tvoří pěnu. Emulze použitá pro přípravu HIPE pěny v souladu s předkládaným vynálezem má obecný poměr objemu vodní fáze ku hmotnosti olejové fáze 12:1 až 125:1, výhodněji 25:1 až 90:1, nejméně 30:1 až 65:1.

### 1. Složení olejové fáze

Homogenní olejová fáze HIPE obsahuje monomery, které polymerují za vzniku pevné pěny. Tyto monomery jsou voleny, aby tvořily kopolymery s  $T_g$  do 35 °C, s výhodou 15 až 30 °C. Způsob stanovení  $T_g$  metodou dynamické mechanické analýzy je popsán v oddílu Testovací metody.

Tato monomerní složka obsahuje:

- a) alespoň jeden ve vodě nerozpustný monofunkční monomer schopný tvořit ataktický amorfní polymer s  $T_g$  do 25 °C (viz. Brandup J., Immergut E.H. „Polymer Handbook“, 2. vyd., Wiley-Interscience, NY, 1975, III-139)
- b) alespoň jeden ve vodě nerozpustný monofunkční ko-monomer pro zlepšení pevnosti nebo odolnosti v trhu
- c) první polyfunkční zesítující činidlo
- d) druhé polyfunkční zesítující činidlo (volitelně)

Výběr konkrétního typu a množství monofunkčního monomeru a ko-monomeru a polyfunkčního zesítujícího činidla je důležitý pro přípravu HIPE pěny s požadovanou strukturou, mechanickými vlastnostmi a vlastnostmi vůči tekutině, které umožňují použití těchto materiálů v souladu s předkládaným vynálezem.

Monomer obsahuje jednu nebo více látek, které mají tendenci předávat výsledné polymerní pěně vlastnosti gumy. Tyto monomery tvoří vysokomolekulární (nad 10 tis.) ataktické amorfní polymery s  $T_g$  do 25 °C. Monomery tohoto typu jsou (C4-C14) alkyl akryláty jako butyl akrylát, hexyl akrylát, oktyl akrylát, 2-ethylhexyl akrylát, nonyl akrylát, decyl akrylát, dodecyl (lauryl) akrylát, isodecyl akrylát, tetradecyl akrylát, aryl akryláty a alkaryl akryláty jako benzyl akrylát, nonylfenyl akrylát, (C6-C16) alkyl methakryláty jako hexyl methakrylát, oktyl methakrylát, nonyl methakrylát, decyl methakrylát, isodecyl methakrylát, dodecyl (lauryl) methakrylát, tetradecyl methakrylát, (C4-C12) alkyl

styreny jako p-n-oktylstyren, akrylamidy jako N-oktadecyl akrylamid, isopren, butadien a jejich směsi. Z těchto monomerů jsou nejvýhodnější isodecyl akrylát, dodecyl akrylát a 2-ethylhexyl akrylát. Monofunkční monomer obecně obsahuje 30 až 80, výhodněji 50 až 65 % hmotnostních monomerní složky.

Monomerní složka v olejové fázi HIPE obsahuje i jeden nebo více monofunkčních ko-monomerů schopných zlepšit tuhost polymerní pěny stejně jako styren. Tužší pěny lze bez porušení deformovat. Tyto monofunkční ko-monomery jsou styrenového typu (např. styren a ethyl styren) nebo jiného typu jako methyl methakrylát, kde příslušný homo-polymer znám svou tuhostí. Výhodné monofunkční ko-monomery jsou styrenového typu, nejvýhodněji styren a ethyl styren. Monofunkční ztužovací ko-monomer je obsažen v množství 5 až 40, s výhodou 15 až 25, nejvýhodněji 18 až 24 % hmotnosti monomerní složky.

V některých případech ztužovací ko-monomer přináší výslednému polymeru i požadované vlastnosti gumy. Takovým příkladem jsou C4-C12 alkyl styreny, zejména p-n-oktylstyren. U těchto ko-monomerů je jejich množství v monomerní složce stejné jako typického monomeru a ko-monomeru dohromady.

Monomerní složka obsahuje i první (a volitelně druhý) polyfunkční zesíťující reagens. Stejně jako u monomeru a ko-monomeru je velmi důležitý výběr konkrétního typu a množství zesíťujícího činidla pro přípravu výhodné polymerní pěny s požadovanou kombinací strukturních, mechanických a dalších vlastností vůči tekutině.

První polyfunkční zesíťující reagens je ze široké skupiny monomerů obsahujících dvě nebo více aktivovaných vinylových skupin jako jsou divinylbenzeny, trivinylbenzeny, divinyltolueny, divinylxyleny, divinylnaftaleny, divinylalkylbenzeny, divinylfenanthreny, divinylbifenyly, divinyldifenylmethany, divinylbenzyly, divinylfenylethery, divinyl difenylsulfidy, divinylfurany, divinylsulfid, divinyl sulfon a jejich směsi. Vhodný je divinylbenzen ve směsi s ethylstyrenem v poměru 55:45. Tento poměr lze změnit k obohacení olejové fáze jedním nebo druhým činidlem. Obecně je směs výhodné obohatit ethylstyrenem a snížit obsah styrenu. Výhodný poměr divinylbenzenu

k ethylstyrenu je 30:70 až 55:45, nejvýhodněji 35:65 až 45:55. Použití většího množství ethylstyrenu způsobí narozdíl od styrenu požadovanou pevnost bez zvýšení  $T_g$  výsledného kopolymeru. První zesíťující činidlo je v olejové fázi HIPE v množství 5 až 25, výhodněji 12 až 20, nejvýhodněji 12 až 18 % hmotnosti monomerní složky.

Druhé volitelné zesíťující činidlo je polyfunkční akrylát, methakrylát, akrylamid, methacrylamid a jejich směsi, které zahrnují di-, tri- a tetra-akryláty, di-, tri- a tetra- methakryláty, di-, tri- a tetra-akrylamidy, di-, tri- a tetra-methakrylamidy a jejich směsi. Vhodná akrylátová a methakrylátová zesíťující činidla jsou odvozena od látek jako dioly, trioly a tetraoly: 1,10-dekandiol, 1,8-oktandiol, 1,6-hexandiol, 1,4-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-but-2-endiol, ethylenglykol, diethylenglykol, trimethylolpropan, pentaerythritol, hydrochionon, katechol, resorcinol, triethylenglykol, polyethylenglykol, sorbitol apod. Vhodná akrylamidová a methakrylamidová zesíťující činidla jsou odvozena od odpovídajících diaminů, triaminů a tetraaminů. Výhodné dioly mají alespoň 2, výhodně 4, nejvýhodněji 6 uhlíkových atomů. Toto druhé zesíťující činidlo je v olejové fázi HIPE v množství 0 až 15, s výhodou 0 až 13 % hmotnosti monomerní složky.

Má se za to, že druhé zesíťující činidlo vytváří homogennější zesítěnou strukturu, která je pevnější než při použití jen prvního nebo druhého zesíťujícího činidla v podobném množství. Druhé zesíťující činidlo také rozšiřuje  $T_g$  oblast, kterou lze upravit změnou množství použitých dvou typů zesíťujícího činidla za získání specifické pevnosti a pružnosti při teplotě použití. Proto pěna obsahující pouze první typ zesíťujícího činidla vykazuje poměrně úzkou oblast  $T_g$ . Zvýšení množství druhého zesíťujícího činidla slouží pro rozšíření oblasti  $T_g$ , i když se samotná  $T_g$  nemusí změnit.

Hlavní podíl olejové fáze HIPE tvoří výše uvedené monomery, ko-monomery a zesíťující činidla. Je nezbytné, aby tyto monomery, ko-monomery a zesíťující činidla byly nerozpustné ve vodě, a tak primárně rozpustné v olejové a nevodné fázi. Použití těchto ve vodě nerozpustných monomerů zajišťuje HIPE správné vlastnosti a stabilitu. Je samozřejmě velmi výhodné, aby použité monomery, ko-monomery a zesíťující činidla byly takové, aby výsledná pěna

byla netoxická chemicky stálá. Tyto monomery, ko-monomery a zesíťující činidla jsou s výhodou téměř nebo zcela netoxické, protože jsou během zpracování a použití po polymeraci pěny přítomny ve velmi malé koncentraci.

Další nezbytnou složkou olejové fáze je emulgátor, který umožňuje tvorbu stabilní HIPE. Emulgátor obsahuje primární složku a volitelně sekundární složku. Vhodné primární emulgátory jsou ty, které

- 1) jsou rozpustné v olejové fázi HIPE
- 2) zajišťují minimální povrchové napětí (IFT) mezi vodnou a olejovou fází, a to 1 až 10 dynů/cm, s výhodou 2 až 8 dynů/cm
- 3) zajišťují rozhodující koncentraci agregátů (CAC) do 5 % hmotn., s výhodou do 3 % hmotn.
- 4) vytváří za podmínek zpracování (např. tvorba HIPE a teplota polymerace) HIPE dostatečně stabilní proti smíchání a s odpovídající velikostí kapek
- 5) mají vhodně vysokou koncentraci povrchově aktivních složek schopných snížit minimální povrchové napětí mezi vodnou a olejovou fází HIPE.

Má se za to, že koncentrace povrchově aktivních látek musí být pro zajištění alespoň přibližně jednovrstevného pokrytí vhodně velkých kapek vnitřní olejové fáze, poměru voda:olej a koncentrace emulgátoru dostatečně vysoká. Má se i za to, že kombinace vysoké (minimální olejová/vodná fáze) hodnoty IFT a nízké hodnoty CAC usnadňuje tvorbu stabilní HIPE se správně velkými kapkami pro tvorbu pěny v souladu s předkládaným vynálezem s výhodnou velikostí buněk a otvorů.

Tyto primární emulgátory typicky:

- 6) mají teplotu tání do 30 °C
- 7) jsou dispergovatelné ve vodě
- 8) jsou ve vodě nerozpustné.

Výhodné je, aby byl primární emulgátor smáčivý v olejové fázi tak, aby stoupající styčný úhel pro umělou moč byl (s výhodou značně) menší než 90°. Způsob měření IFT a CAC je posán v oddílu Testovací metody.

Zejména pokud se použijí samostatně, obsahují tyto primární emulgátory alespoň 40, s výhodou alespoň 50, nejlépe alespoň 70 % hmotnostních

emulgační složky jako jsou diglycerol monoestery lineárních nenasycených C16-C22 mastných kyselin, diglycerol monoestery rozvětvených C16-C24 mastných kyselin, diglycerol monoalifatické ethery rozvětvených C16-C24 alkoholů, diglycerol monoalifatické ethery lineárních nenasycených C16-C22 alkoholů, diglycerol monoalifatické ethery lineárních nasycených C12-C14 alkoholů, sorbitan monoestery lineárních nenasycených C16-C22 mastných kyselin, sorbitan monoestery rozvětvených C16-C24 mastných kyselin a jejich směsi. Výhodné primární emulgátory jsou diglycerol monooleat (nad 40, s výhodou nad 50, nejvýhodněji nad 70 % hmotnostních diglycerol monooleat) a sorbitan monooleat (nad 40, s výhodou nad 50, nejvýhodněji nad 70 % hmotnostních sorbitan monooleat) a diglycerol monoisostearat (nad 40, s výhodou nad 50, nejvýhodněji nad 70 % hmotnostních diglycerol monoisostearate).

Diglycerol monoestery lineárních nenasycených a rozvětvených mastných kyselin vhodné jako emulgátory v souladu s předkládaným vynálezem lze připravit esterifikací diglycerolu mastnou kyselinou známým způsobem. Příprava polyglycerol esterů viz. např. US Patent 5,387,207. Diglycerol lze koupit nebo separovat z polyglycerolů. Lineární nenasycené a rozvětvené mastné kyseliny lze koupit. Směs esterů z esterifikace se jednou nebo vícekrát frakčně destiluje ve vakuu za získání s vysokým obsahem diglycerol monoesterů. Pro frakční destilaci lze např. použít A CMS-15A (C.V.C. Products Inc., Rochester, NY) kontinuální 14 palcovou odstředivou molekulovou destilační aparaturu. Surový polyglycerolový ester se při zahřívání nejdříve odměří a vede přes odplynovací jednotku vyhřívaného odpařovacího kuželu destilátoru, kde se vakuově destiluje. Destilát se jímá do na povrchu zvonu, který lze zahřívát pro usnadnění odvodu destilátu. Destilát i zbytek se plynule odvádí dopravními čerpadly. Složení mastných kyselin ve výsledné směsi esterů lze stanovit pomocí GC. Viz. US Patent 5 387 207 (Dyer a kol., 7. 2. 1995). Obsah polyglycerolu a jeho esteru lze stanovit nadkritickou kapilární chromatografií. Viz. US Patent 5 387 207 (Dyer a kol., 7. 2. 1995).

Lineární nasycené a nenasycené nebo rozvětvené monoalifatické ethery diglycerolu lze získat např. podle US Příhlášky v řízení č. 08/514346 (Stephen A. Goldman a kol., 9. 8. 1995, případ 5540C.

Sorbitanové monoestery lineárních nenasycených a rozvětvených mastných kyselin lze koupit nebo připravit např. podle US Patentu 4,103,047 (Zaki a kol., 25. 7. 1978) sloupec 4, řádek 32 až sloupec 5, řádek 13. Směs esterů sorbitanu lze frakčně destilovat za získání podílu s vysokým obsahem sorbitan monoesterů, jehož složení se stanoví gelovou permeační chromatografií pro malé molekuly - viz. přihláška v řízení US Application No. 4346 (Stephen A. Goldman a kol., 9. 8. 1995, případ 5540C, který popisuje použití této metody pro alifatické ethery polyglycerolu.

Pokud se tyto primární emulgátory použijí ve spojení se sekundárními, obsahuje primární emulgátor malé množství (20 % hmotn.) této složky. Tyto sekundární emulgátory jsou s primárními emulgátory rozpustné v olejové fázi a mají za úkol:

- 1) zvýšit stabilitu HIPE proti smíchání s dispergovanými kapkami vody zejména při velkém poměru voda:olej a vyšší teplotě při tvorbě HIPE a polymeraci
- 2) zvýšit IFT olejové fáze vůči vodné fázi
- 3) snížit CAC emulgátoru
- 4) zvýšit koncentraci mezi-plošně aktivní složky

Má se za to, že schopnost sekundárního emulgátoru udržovat vysoký IFT olejové fáze vůči vodné fázi a nízký CAC emulgátoru rozšiřuje oblast tvorby HIPE a teplotu lití (nad 50 °C), nad kterou lze vyrobit stabilní HIPE s velkým poměrem voda:olej, která má velké kapky vhodné pro tvorbu polymerní pěny v souladu s předkládaným vynálezem s výhodnou průměrnou velikostí buněk a otvorů. Vhodný sekundární emulgátor je kationová látka, např. C12-C22 dialifatická, C1-C4 dialifatická kvartérní amoniová sůl jako dilůj dimethyl amonium chlorid, bistridecyl dimethyl amonium chlorid a dilůjdimethyl amonium methylsulfat, C12-C22 dialkoyl(alkenoyl)-2-hydroxyethyl, C1-C4 dialifatická kvartérní amoniová sůl jako dilůj-2-hydroxyethyl dimethyl amonium chlorid, C12-C22 dialifatická imidazolinium kvartérní amoniová sůl, soli jako methyl-1-lůjamidoethyl-2-lůj imidazolinium methylsulfat a methyl-1-oleylamidoethyl-

2-oleyl imidazolinium methylsulfat, C1-C4 dialifatická, C12-C22 monoalifatické benzyl kvartérní amoniové soli jako dimethylstearylbenzyl amonium chlorid, anionové typy, např. C6-C18 dialifatické estery sodné soli sulfojantorové kyseliny jako dioktyl ester sodné soli sulfojantorové kyseliny a bistridecylester sodné soli sulfojantorové kyseliny a směsi těchto sekundárních emulgátorů. Tyto sekundární emulgátory lze koupit nebo připravit známými metodami. Výhodné sekundární emulgátory jsou dilůj dimethyl amonium methyl sulfat a dilůj dimethyl amonium methyl chlorid. Pokud emulgační složka obsahuje tyto sekundární volitelné emulgátory, je poměr hmotnosti primárního emulgátoru ku sekundárnímu 50:1 až 1:4, s výhodou 30:1 až 2:1.

Olejová fáze používaná pro přípravu HIPE obsahuje 85 až 98 % hmotnostních monomeru a 2 až 15 % hmotnostních emulgátoru, s výhodou 90 až 97 % hmotnostních monomeru a 3 až 10 % hmotnostních emulgátoru. Olejová fáze může obsahovat i další volitelné složky jako v oleji rozpustný iniciátor polymerace obecného typu např. podle US Patent 5,290,820 (Bass a kol., 1. 3. 1994) nebo antioxydant jako světelný stabilizátor (bráněný amin a bráněný fenol) nebo jiný stabilizátor kompatibilní s použitým iniciátorem. Další volitelné složky jsou plasticizéry, plnidla, berviva, činidla pro přenos řetězce, rozpustné polymery apod.

## 2. Složení vodné fáze

Nehomogenní vodná fáze HIPE je obecně vodný roztok obsahující jednu nebo několik rozpuštěných složek. Nezbytnou rozpuštěnou složkou vodné fáze je elektrolyt. Rozpuštěný elektrolyt snižuje tendenci monomerů, ko-monomerů a zesítujících činidel, které jsou primárně rozpustné v oleji, k rozpouštění ve vodné fázi. Účelem toho je omezit zaplnění oken buněk polymerním materiálem (na rozhraní voda-olej tvořeném kapkami vody) během polymerace. Přítomnost elektrolytu a výsledná iontová síla roztoku vodné fáze tak definují jak dalece má výsledná polymerní pěna buňky otevřené.

Lze použít jakýkoliv elektrolyt schopný zvýšení iontové síly vodné fáze. Výhodné elektrolyty jsou mono, di nebo tri- valentní anorganické soli jako ve vodě rozpustné halogenidy, např. chloridy, dusičnany a sírany alkalických kovů

a kovů alkalických zemin, např. chlorid sodný, chlorid vápenatý, síran sodný a síran hořečnatý. Pro použití v souladu s předkládaným vynálezem je nejvhodnější chlorid vápenatý. Koncentrace elektrolytu ve vodné fázi HIPE je 0,2 až 20 % hmotn., výhodněji 1 až 10 % hmotn. vodné fáze.

HIPE typicky obsahuje iniciátor polymerace, který se přidává do vodné fáze HIPE. Jedná se o jakýkoliv běžný ve vodě rozpustný volný radikálový iniciátor, např. peroxidové iniciátory jako peroxosíran sodný, draselný amonný, peroxid vodíku, peroctan sodný, peroxouhličitan sodný apod. Lze použít i běžné redoxní iniciátory tvořené spojením předchozích peroxidových sloučenin s redukčním činidlem jako je hydrogensířičitan sodný, kyselina L-askorbová nebo železnaté soli.

Iniciátor je přítomen v množství do 20, výhodněji 0,001 až 10 molárních procent celkového látkového množství polymerovatelných monomerů přítomných v olejové fázi.

### *3. Hydrofilizující povrchově aktivní látky a hydratovatelné soli*

Polymer tvořící HIPE pěnu s výhodou neobsahuje polární funkční skupiny a je tedy poměrně hydrofobního charakteru. Tyto hydrofobní pěny lze použít pro absorpci hydrofobních tekutin např. při potřebě oddělit olejovitou látku ze směsí s vodou, např. ropných skvrn na moři.

Pokud je účelem těchto pěn absorpce vodných tekutin jako je džus, mléko apod. při čištění nebo tělních tekutin např. moči, vyžadují tyto další úpravu pro získání vyšší hydrofility. Hydrofilizaci lze provést působením hydrofilizující povrchově aktivní látky, jak je popsáno dále.

Hydrofilizující povrchově aktivní látky jsou všechny látky, které zvyšují smáčivost povrchu polymerní pěny vodou. Jedná se o známé prostředky, s výhodou neionogenní povrchově aktivní látky. Obecně se jedná o tekutiny, které lze rozpustit nebo dispergovat v hydrofilizujícím roztoku, který se aplikuje na povrch polymerní pěny. Při tomto způsobu lze hydrofilizující povrchově aktivní látky adsorbovat na vhodné HIPE pění v množství výhodném pro hydrofilizaci povrchu ale bez ovlivnění požadované pružnosti a

deformovatelnosti pěny. Jako takovéto povrchově aktivní látky lze použít všechny dříve popsané emulgátory olejové fáze HIPE jako diglycerol monooleát, sorbitan monooleát a diglycerol monoisostearát. U výhodných pěn je hydrofilizující povrchově aktivní látka přítomna jako vnitřní složka činidla, které zůstává v pění v množství 0,5 až 15; s výhodou 0,5 až 6 % hmotn. pěny.

Jinou látkou, která je typicky obsažena v HIPE pění je hydratovatelná a s výhodou hygroskopická rozplývavá ve vodě rozpustná anorganická sůl, např. toxikologicky vhodná sůl kovu alkalických zemin. Soli tohoto typu a jejich použití s povrchově aktivními látkami rozpustnými v oleji jako hydrofilizujícím činidlem pěny jsou podrobně popsány v US Patentu 5 352 711 (DesMarais, 4. 10. 1994). Výhodné soli tohoto typu jako jsou halogenidy vápníku jako chlorid vápenatý jsou zároveň elektrolyty ve vodné fázi HIPE.

Hydratovatelné anorganické soli lze snadno zavést úpravou pěny jejich vodným roztokem, kterými se působí po nebo během postupu odstraňování zbylé vodné fáze z čerstvě polymerované pěny. Zpracování pěny těmito roztoky s výhodou zahrnuje použití hydratovatelné anorganické soli jako je chlorid vápenatý v množství alespoň 0,1; s výhodou 0,1 až 12 % hmotn. pěny.

Zpracování této poměrně hydrofobní pěny hydrofilizující povrchově aktivní látkou (s nebo bez hydratovatelné soli) se typicky provádí do dosažení vhodné hydrofility pěny. Některé pěny výhodného typu HIPE jsou ale dostatečně hydrofilní i bez úpravy a obsahují dostatečné množství hydratovatelných solí, a proto nepotřebují žádnou další úpravu hydrofilizující povrchově aktivní látkou nebo hydratovatelnou solí. Konkrétně se jedná o pěny, kde je v HIPE použit některý dříve uvedený emulgátor olejové fáze a chlorid vápenatý. V těchto případech je vnitřní povrch polymerní pěny dostatečně hydrofilní a obsahuje vnitřní vodnou fázi s dostatečným množstvím chloridu vápenatého, i když byly do určitého stupně odvodněny.

### A. Podmínky pro získávání HIPE pěny

Příprava pěny typicky zahrnuje následující kroky:

1. přípravu vhodné HIPE
2. polymeraci za podmínek vhodných pro tvorbu pevné polymerní pěny
3. volitelné promytí pevné polymerní pěny za odstranění zbytků vodné fáze a případně úpravu hydrofilizující povrchově aktivní látkou nebo hydratovatelnou solí
4. odvodnění této polymerní pěny

#### 1. Příprava HIPE

HIPE se připravuje spojením složek olejové a vodné fáze v dříve uvedených hmotnostních poměrech. Olejová fáze typicky obsahuje potřebné monomery, ko-monomery, zesítující činidla a emulgátory a volitelně plasticizéry, antioxidanty a proti hořlavá řetězce přenášející činidla. Vodná fáze typicky obsahuje elektrolyty a iniciátory polymerace a případně složky jako ve vodě rozpustné emulgátory.

HIPE se připravuje ze spojené olejové a vodné fáze smykovým mícháním, které se provádí tak, aby vznikla stabilní emulze. Tento postup se provádí dávkově nebo kontinuálně, a to za podmínek vhodných pro přípravu emulze, kde jsou kapky vodné fáze dispergované tak, aby výsledná polymerní pěna měla požadovanou velikost buněk a další strukturní vlastnosti. Vhodné míchací zařízení musí být schopné tvorby emulze za podmínek nízkého smykového míchání. Emulgace směsi olejové a vodné fáze často vyžaduje použití míchačky jako je stroj se stíracím hřebenem.

Jedním z výhodných způsobů přípravy HIPE je kontinuální proces, kdy se příslušné olejové a vodné fáze spojují a emulgují zároveň (před tím se současně vytvoří proud olejové a vodné fáze). Oba proudy se pak spojí ve vhodné míchací nádobě tak, aby se dosáhlo dříve specifikovaného poměru olejové a vodné fáze. Tento postup je popsán v US Patentu v řízení č. 08/370 694 (10. 1. 1994, DesMarais).

V míchací nádobě, s výhodou válci, se oba proudy obecně podrobí nízkému smykovému míchání např. pomocí stroje se stíracím hřebenem vhodného uspořádání a rozměrů. Pro rychlost smyku je důležitá rychlost pohonu a vzdálenost mezi hřebenem a stěnou nádoby. Rychlost smyku je zde vyjádřena jako rychlost hřebenu dělená vzdáleností mezi hřebenem a stěnou nádoby. Pro účely předkládaného vynálezu musí být rychlost smyku do  $1000 \text{ s}^{-1}$ , s výhodou  $800 \text{ s}^{-1}$ . Rychlost hřebenu je 13 až 178, s výhodou 13 až 152, výhodněji 25 až 127 cm/s. Vzdálenost hřebenu od stěny musí být 3 až 20, s výhodou 5 až 20 % průměru válce.

Výše popsaný spodní smyk umožňuje pracovat při průměrné teplotě 60 až 70 °C za získání pěny, která má poměrně rovnoměrnou velikost buněk, která umožňuje pěně desorpci při 30 cm menší než 10 % volné absorpční kapacity pěny. Když je HIPE připravena, převede se z míchací nádoby. Tento kontinuální postup přípravy HIPE je podrobně popsán v US Patentu 5 149 720 (22. 8. 1992, DesMarais). Vylepšený postup přípravy HIPE s re-cirkulací emulze viz přihláška v řízení US No. 08/370 694 (10. 1. 1995, DesMarais) č. 5543.

Jednou z výhod robustnějšího emulgačního systému použitého u HIPE v souladu s předkládaným vynálezem je, že lze během přípravy a přelívání HIPE pracovat při vyšší teplotě okolo 50 °C, s výhodou 55 °C, typicky 60 až 99 °C, typičtěji při 60 až 95 °C.

## 2. Polymerace HIPE

Připravená HIPE se k polymeraci obecně přelije do reakční nádoby. Jedním z provedení je polyethylenová vana, z které lze hotovou pěnu po polymeraci snadno vyjmout pro další zpracování. Obecně je výhodné, aby teplota při přelívání HIPE do nádoby byla stejná jako teplota polymerace.

Vhodné podmínky polymerace se liší podle monomeru a složení olejové a vodné fáze emulze (zejména použitého emulgátoru) a typu a množství použitého iniciátoru polymerace. Vhodné podmínky polymerace jsou obvykle teplota 50, s výhodou 65, nejvýhodněji 80 °C po dobu 2 až 64, výhodněji 2 až 48 hodin. Další výhodou robustního systému je, že i když se polymerace

provádí při vyšší teplotě, nedochází ke smísení fází. Pěnu lze polymerovat např. podle US Patentu 5 189 070 (Brownscombe a kol., 23. 2. 1993).

Pórovitá HIPE pěna naplněná vodou a s otevřenými buňkami se typicky připravuje polymerací v reakční nádobě, např. vaně. Polymerovaná pěna se typicky řeže na pláty. Pláty se během promývání a odvodňování i přípravě absorpčních prostředků snadno zpracovávají. Polymerovaná HIPE pěna se typicky řeže na pláty s tloušťkou 0,08 až 2,5 cm.

### 3. Úprava/promývání HIPE pěny

Polymerovaná pevná pěna je uvnitř obecně naplněna vodnou fází použitou k její přípravě. Tato zbylá vodná fáze (roztok elektrolytu, zbytek emulgátoru a iniciátoru polymerace) se před dalším zpracováním a použitím pěny musí alespoň částečně odstranit, což se provádí stlačením pěny za vymačkání zbylé tekutiny nebo promytí pěny vodou nebo promývacím roztokem. Tento postup se obvykle provádí opakovaně např. 2 až 4krát.

Po odstranění zbylé vodné fáze do dostatečného stupně lze HIPE pěnu podle potřeby upravovat např. dalším promýváním vodným roztokem vhodné hydrofilizující povrchově aktivní látky nebo hydratovatelné soli, jejichž vhodné příklady byly uvedeny dříve. Hydrofilizace pokračuje, dokud nedojde k nanesení dostatečného množství hydrofilizujícího činidla a dokud pěna nevykazuje požadovanou adhezni tenzi pro testovanou kapalinu.

Při přípravě některých absorpčních prostředků je nezbytné odstranění veškerého zbylého elektrolytu jako hydratovatelné soli. Toto je např. důležité při použití pěny jako absorpční vrstvy, která má i zadržující složku, která obsahuje absorpční gelové materiály. V tom případě se množství zbytkové hydratovatelné soli promýváním typicky sníží na 2 % hmotn, s výhodou do 0,5 % hmotn. Po odstranění těchto solí vyžaduje HIPE pěna úpravu účinným množstvím hydrofilizující povrchově aktivní látky (pro opětovnou hydrofilizaci).

### 4. Odvodňování pěny

Po promytí a úpravě pěny se tato obecně odvodňuje, což se provádí stlačením (s výhodou ve směru osy „z“) za vymačkání zbylé vody, působením teploty 60

až 200 °C, mikrovln, vakua nebo kombinací všech uvedených technik. Odvodnění se obecně provádí, dokud není HIPE pěna připravena pro použití a suchá podle potřeby. Stlačením odvodněná pěna obsah vody 50 až 500, s výhodou 50 až 200 % hmotn. sušiny. Po stlačení se pěna suší teplem za dosažení obsahu vlhkosti 5 až 40, s výhodou 5 až 15 % hmotn. sušiny.

### III. Použití polymerní pěny

#### A. Obecná část

Polymerní pěny v souladu s předkládaným vynálezem mají široké použití v absorpčních vrstvách jednorázových plen a dalších absorpčních prostředků. Tyto pěny lze použít i jako sorbenty odpadního oleje v životním prostředí, složky obuví nebo oděvů, pro aplikaci barev na různé podklady, v hadrových nebo provazových smetácích, v obalech, v sorbentech vlhkosti a pachu do bot, polštářů, rukavic a pro řadu dalších účelů.

#### B. Absorpční prostředky

Absorpční pěny v souladu s předkládaným vynálezem jsou zejména vhodné jako absorpční vrstvy do absorpčních prostředků, čímž se zde myslí prostředky schopné absorpce většího množství moči nebo vodných fekálií. Příklady takových prostředků jsou jednorázové pleny, inkontinenční prádlo, menstruační tampóny a vložky, jednorázové tréninkové minišortky, podložky do postele apod.

Absorpční pěny v souladu s předkládaným vynálezem poskytují dobrý estetický dojem, protože jsou měkké, elastické a fyzicky celistvé. Plátky z těchto pěn lze snadno tvarovat pro použití do různých absorpčních prostředků. Narozdíl od vláknitých sorbentů zůstávají tyto pěny i během použití do značné míry nezměněny (hustota, tvar, tloušťka) a protože vlivem vodných tekutin neměknou, i jejich mechanické vlastnosti zůstávají po zvlhčení značně nezměněny.

Protože pěny v souladu s předkládaným vynálezem rychle sají a rozvádí vodné tekutiny, jsou zejména vhodné jako sající a rozvádějí složky absorpčních vrstev a protože spojují poměrně vysoký absorpční kapilární tlak a kapacitu na jednotku hmotnosti, sají tekutinu s i bez pomoci váhy, a tak udržují pokožku uživatele suchou. Vysoká kapacita kapacitu na jednotku hmotnosti umožňuje vyrobit lehké a účinné prostředky.

Dále, protože pěny v souladu s předkládaným vynálezem mohou přijatou tekutinu účinně předávat jiným absorpčním složkám, jsou zejména vhodné jako vnější savá/rozdávěcí složka vícevrstevných prostředků, které dále obsahují vnitřní zadržovací složku. Pro účely v souladu s předkládaným vynálezem je vnější vrstva vícevrstevných prostředků vrstva, která je blíž těla uživatele např. vrstva nejbližší svrchního obalu prostředku. Vnitřní vrstva vícevrstevných

prostředků je naopak vrstva, která je dál od těla uživatele např. vrstva nejbližší spodního obalu prostředku a je typicky pod vrstvou sající/rozdávějí tekutinu, s kterou je ve spojení. Tato vnitřní vrstva může obsahovat řadu zadržujících/rozdávějí materiálů jako např. materiály podle U.S. Patentu 5,061,259 (Goldman), 29. 10. 1991, U.S. Patent 4,654,039 (Brandt a kol.), 31. 3. 1987 (19. 4. 1988 jako Re. 32,649), U.S. Patent 4,666,983 (Tsubakimoto a kol.), 19. 5. 1987 a U.S. Patent 4,625,001 (Tsubakimoto a kol.), 25. 11. 1986, U.S. Patent 5,102,597 (Roe a kol.), 7. 4. 1992 a U.S. Patent 5,324,561 (Rezai a kol.), 23. 6. 1994, U.S. Patent 4,260,443 (Lindsay a kol.), 7. 4. 1981, U.S. Patent 4,467,012 (Pedersen et a kol.), 21. 7. 1984, U.S. Patent 4,715,918 (Lang), 29. 12. 1987, U.S. Patent 4,851,069 (Packard a kol.), 25. 7. 1989, U.S. Patent 4,950,264 (Osborn), 21. 7. 1990, U.S. Patent 4,994,037 (Bernardin), 19. 2. 1991, U.S. Patent 5,009,650 (Bernardin), 23. 4. 1991, U.S. Patent 5,009,653 (Osborn), 23. 4. 1991, U.S. Patent 5,128,082 (Makoui), 7. 7. 1992, U.S. Patent 5,149,335 (Keflenberger a kol.), 22. 9. 1992 a U.S. Patent 5,176,668 (Bernardin), 5. 1. 1993, U.S. Patent 5,268,224 (DesMarais a kol.), 7. 11. 1993, U.S. Patent 5,387,207 (Dyer a kol.), 7. 2. 1995 a U.S. No. 08/370,922 (Thomas A. DesMarais a kol.) v řízení, 10. 1. 1995, č. 5541.

S ohledem na vzájemnou polohu mezi sající a zadržující složkou vícevrstevného prostředku není žádný omezující vztah (dokud jsou obě složky dostatečně velké

pro zadržení nebo přenos vodné tělní tekutiny, která má být do prostředku uvolněna). Vhodným uspořádáním je např. umístění těchto dvou vrstev nad sebe. V tom případě je horní vrstva sající/rozdávějící pěna, která leží na spodní zadržující/rozdávějící vrstvě. Je nutné poznamenat, že tyto dva typy vrstev se týkají pouze označení horní a spodní vrstvy prostředku a nejsou omezením počtu vrstev. Obě vrstvy (např. nižší) mohou obsahovat několik dalších vrstev. Proto termín vrstva označuje umístění a ne strukturu.

Absorpční prostředky typicky obsahují nepropustný spodní obal, připojený propustný horní obal a absorpční vrstvu v souladu s předkládaným vynálezem mezi nimi. Horní obal je na straně absorpční hmoty přiléhající k povrchu těla a je s výhodou spojen se spodním obalem způsobem v této oblasti známým.

Termín spojen znamená, že prvek je buď přímo zajištěn přilepením k druhému nebo nepřímo přilepením k prostřednímu prvku mezi nimi, který je přilepen k druhému prvku. U výhodných prostředků jsou horní a spodní obal spojeny přímo (na okrajích).

Spodní obal je typicky pro tělní tekutiny nepropustný a s výhodou vyroben z tenké plastické fólie, ale mohou být použity i jiné pružné pro tekutiny nepropustné materiály. Termín pružný znamená materiál, který je schopný se snadno přizpůsobit tvaru lidského těla. Spodní obal brání tekutině absorbované vrstvou navlhčit oděv, který se prostředku dotýká - prádlo a pyžama - a obsahuje tkaný nebo netkaný materiál, polymerní fólii jako termoplastický polyetylén nebo polypropylén nebo filmem potažený netkaný materiál. Spodní obal je s výhodou polyetylenová fólie s tloušťkou 0,012 až 0,051 mm, např. od firmy Clopay Corporation of Cincinnati, Ohio, pod označením P18-0401 a firmy Ethyl Corporation, Visqueen Division, Terre Haute, Indiana pod označením XP-39385. Spodní obal je vytlačený a matově upravený, aby vypadal jako textil, a propouští páry (dýchá), ale zadržuje tělní tekutiny.

Horní obal je volný, měkký a nedráždivý pro pokožku uživatele a propustný pro tělní tekutiny, které mohou přes jeho vrstvu snadno pronikat. Vhodný obal může být vyroben z řady tkaných i netkaných materiálů, např. polymerů jako jsou perforované termoplastové a plastické fólie, porézní pěny, sítkované pěny a termoplastové fólie a mul. Vhodné tkané a netkané materiály jsou přírodní

vlákna (celuloseová nebo bavlněná vlákna), syntetická vlákna (polyester, polypropylen, polyethylen) nebo jejich směsi.

Vhodné horní obaly pro použití do absorpčních prostředků v souladu s předkládaným vynálezem jsou ze skupiny netkaných materiálů a perforovaných fólií, které jsou zejména vhodné, protože jsou propustné pro tělní tekutiny, neabsorbují a snižují tendenci tekutin pronikat zpět a zvlhčit pokožku uživatele. Proto jejich povrch, který je v kontaktu s pokožkou uživatele zůstává suchý a snižuje znečištění těla a poskytuje uživateli pohodlnější pocit. Vhodné perforované fólie uvádí U.S. Patent 3,929,135 (Thompson), 30. 12. 1975, US Patent 4,324,246 (Mullane), 13. 4. 1982, U.S. Patent 4,342,314 (Radet) 3. 8. 1982, U.S. Patent 4,463,045 (Ahr), 31. 7. 1984; a US 5,006,394 (Baird), 9. 4. 1991, U.S. Patent 4,609,518 (Curro), 2. 9. 1986 a U.S. Patent 4,629,643 (Curro), 16. 12. 1986.

Povrch těchto fólií pro horní obaly může být hydrofilní, aby pomáhal tělním tekutin v rychlejším postupu skrz obal za zmenšení pravděpodobnosti obtékání obalu spíš než jeho prostoupení a absorpce. Ve výhodném provedení se do polymeru zavede povrchově aktivní látka. Viz. US Patent No 07/794,745, 19. 11. 1991 by (Aziz). Alternativní způsob uvádí US 4 950 254.

V jednom provedení předkládaného vynálezu se savá/rozdávěcí vrstva sorbentu umístí do určité pozice mezi horní obal a zadržovací/rozdávěcí vrstvu sorbentu tak, že je účinně umístěna pro nasávání vylučované tělní tekutiny a její přenos do další části prostředku, čímž může obsáhnout sousedství místa výtoku tělní tekutiny. Tato místa jsou v rozkroku a u prostředků pro muže v přední části pleny. U pleny se přední částí myslí část přiléhající k přední části těla uživatele. U prostředků pro muže tato část pokračuje až do pasu (zachycení poměrně vysokého výtoku různého směru. Příslušná absorpční oblast se liší podle tvaru a střihu absorpčního prostředku.

Pro provedení ve formě pleny savá/rozdávěcí vrstva kopíruje natažený horní obal a je dostatečně dlouhá, aby obsáhla plochu odpovídající 50 až 75 % délky horního obalu a 50 až 120 % délky zadržovací/rozdávěcí vrstvy. Její šířka musí být dostatečná pro obsažení výronu tělní tekutiny a prevenci přímého kontaktu

se zadržovací/rozdávěcí vrstvou. Obecně je u plen šířka této vrstvy alespoň 5 cm, s výhodou 6 cm.

Pro účely stanovení pěnové savé/rozdávěcí vrstvy se vezme délka absorpčního prostředku jako normální nejdelší délkový rozměr nataženého spodního obalu prostředku, který je dán s ohledem na prostředek, jak se aplikuje uživateli. Při použití se protější konce spodního obalu pevně spojí, aby vytvořily kruh okolo pasu uživatele. Normální délka spodního obalu je tak délkou čáry běžící přes spodní vrstvu od bodu na konci spodní vrstvy uprostřed zadní části pasu uživatele přes rozkrok do bodu na protějším konci spodní vrstvy uprostřed přední části pasu uživatele. Velikost a tvar horní vrstvy obecně koresponduje se spodní vrstvou.

---

Normálně je poloha zadržovací/rozdávěcí vrstvy sorbentu, která obecně definuje tvar, a normální délka nataženého horního obalu prostředku je přibližně stejná jako nejdelší podélný rozměr zadržovací/rozdávěcí vrstvy. Ale u některých prostředků (např. pro inkontinentní dospělé), kde je důležitá redukce objemu a ceny, je zadržovací/rozdávěcí vrstva umístěna, aby kryla pouze oblast pohlavních orgánů. V tomto případě jsou obě vrstvy umístěny v přední části prostředku dané horním obalem (v předních dvou třetinách délky prostředku).

Savá/rozdávěcí vrstva má jakýkoliv potřebný tvar pro pohodlí a velikost danou výše uvedeným omezením. Tyto tvary jsou např.: kruh, obdélník, lichoběžník nebo obdélník (konkrétněji přesýpací hodiny, psí kost, půl psí kost, ovál nebo nepravidelný tvar). Zadržovací/rozdávěcí vrstva musí být fyzicky oddělena (nebo zcela nepřipojena) od savé/rozdávěcí vrstvy.

Obrázky 5 a 6 uvádí vícevrstvý absorpční prostředek, kde je zadržovací/rozdávěcí vrstva ve tvaru obdélníku (64), která je nad spodní savou/rozdávěcí vrstvou tvaru přesýpacích hodin (65). Zadržovací/rozdávěcí vrstva obsahuje přijímací otvor pro tekutinu (66), přes který tělní tekutina přichází na podložní savou/rozdávěcí spodní vrstvu (65).

Obrázek 7 uvádí jednorázovou plenu s jiným uspořádáním vícevrstvého sorbentu. tato plena se skládá z horního obalu (70), nepropustného spodního obalu (71) a dvojité vrstvy sorbentu mezi oběma obaly. Dvojitá vrstva sorbentu

obsahuje zadržovací/rozdávěcí vrstvu (72) ve tvaru modifikovaných přesýpacích hodin, nad kterou je savá/rozdávěcí vrstva (73) také ve tvaru modifikovaných přesýpacích hodin. Horní obal obsahuje dvě rovnoběžné stehenní manžety (74) s prádlovou gumou. Ke spodnímu obalu pěny jsou přilepeny dvě obdélníkové ochrany pasu (75). Ke každému konci spodního obalu jsou přilepeny dva prvky obdélníkové ochrany pasu (76) a dva rovnoběžné stehenní elastické pruhy (77). Pruh (78) je přilepen k vnějšku spodního obalu a je určen pro upevnění povrchu dvou kusů (79) ve tvaru Y, které lze použít pro připevnění pleny na uživateli.

Vícevrstvé absorpční prostředky lze připravit také podle US Patentu v řízení No.08/521556 (Gary D. LaVon), 30. 8. 1995, č. 5547R, kde jedna nebo několik vrstev obsahuje absorpční pěnu v souladu s předkládaným vynálezem.

#### IV. Testovací metody

##### A. Kapilární absorpční tlak

Izotermní křivka kapilární absorpce se získá postupem popsaným v US Patentu 5,387,207 (Dyer), 7. 2. 1995, a to při teplotě 31 °C a ne 37 °C. Křivka vyjadřuje závislost kapacity sorbentu každé části na výšce nasátí (knotu). Ke stanovení výšky  $h$  se použije vzdálenost od hladiny zásobníku s vodou do středu každé části. Kapilární absorpční tlak se bere jako výška pěny, která má absorpční kapacitu, která je polovinou kapacity volného sorbentu.

##### B. Kapilární desorpční tlak

Kapilární desorpční tlak je měřítko schopnosti pěny udržet tekutinu jako funkce různého hydrostatického tlaku. Vzorek o rozměrech 40 x 2,5 cm a tloušťkou 0,2 cm a testovací tekutina (destilovaná voda obsahující malé množství potravinářského barviva) se při  $22 \pm 2$  °C uvedou do rovnováhy. Měření se provádí při konstantní teplotě. Pruh pěny se nasytí vodou a pak umístí svisle tak, že spodní konec je ponořen 1-2 mm do zásobníku s vodou. Voda se nechá vytékat ze vzorku, dokud se nedosáhne rovnováha, typicky 16-24 hodin.

Během tohoto postupu se vzorek i zásobník umístí pod kryt (např. skleněný válec s alobalem), aby se předešlo odpaření vody. Vzorek se pak rychle vyjme a umístí na neabsorbující podklad, kde se nakrájí na 2,5 cm kousky (předtím se vyhodí část, která byla ponořená). Každý kousek se zváží, promyje vodou, vysuší a opět zváží. Pro každý kousek se vypočítá absorpční kapacita.

Izotermní křivka kapilární desorpce se získá vynesemím absorpční kapacity každého kousku jako funkce výšky. Křivka vyjadřuje závislost absorpční kapacity každého kousku na výšce, ve které testovací kapalina desorbovala (pro výšku  $h$  se použije vzdálenost hladiny zásobníku vody od středu každého kousku). Kapilární desorpční tlak se bere jako výška pěny, která má absorpční kapacitu poloviční než je volná kapacita pěnového sorbentu.

### *C. Odolnost proti tlakové deformaci*

Odolnost proti tlakové deformaci se stanoví měřením míry deformace (% zmenšení tloušťky) pěny nasycené syntetickou močí po působení tlaku 5,1 kPa na vzorek. Měření se typicky provádí současně na stejném vzorku jako níže popsané měření volné kapacity sorbentu.

Umělá Jayco moč použitá v tomto postupu se připraví rozpuštěním směsi 2,0 g KCl; 2,0 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 0,85 g  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ; 0,15 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; 0,19 g  $\text{CaCl}_2$  a 0,23 g  $\text{MgCl}_2$  v 1,0 litru destilované vody. Tuto směs solí lze koupit od firmy Endovations, Reading, Pa (kat. č. JA-00131-000-01).

Vzorky pěny, umělá Jayco moč a zařízení pro měření se vytemperují na 31 °C, což je teplota pro všechna měření.

Vzorek pěny nasytí svou volnou kapacitu sorbentu namočením do lázně s umělou Jayco močí. Po 3 minutách se pomocí ostrého razidla z nasyceného vzorku vykrojí kolečko s plochou  $6,5 \text{ cm}^2$ . Toto kolečko se namočí do umělé moči na dalších 6 minut při 31 °C. Vzorek se pak vyjme z umělé moči a umístí na hladkou žulovou podložku pod měřidlo vhodné pro měření jeho tloušťky. Na měřidlo se působí tak, aby byl vzorek stlačován tlakem 0,55 kPa. Lze použít jakékoliv měřidlo opatřené základnou alespoň  $6,5 \text{ cm}^2$  a schopné měřit tloušťku s přesností 0,025 mm. Příklady takových měřidel jsou Ames model 482 (Ames

Co., Waltham, MA) nebo Ono-Sokki model EG-225 (Ono-Sokki Co., Ltd., Japan).

Po 2 až 3 minutách se zaznamená expandovaná tloušťka (X1). Pak se na základnu působí 15 minut takovou silou, aby byl vzorek pod tlakem 5,1 kPa. Po uplynutí této doby se měřidlem změří konečná tloušťka vzorku (X2).

Z počáteční a konečné tloušťky vzorku se podle následujícího vzorce vypočítá % stlačení:

$$[(X1-X2) / X1] \times 100 = \% \text{ zmenšení tloušťky.}$$

#### *D. Obnovení po stlačení v mokrém stavu (RFWC)*

Vzorek pěny, Jayco umělá moč a zařízení použité pro měření byly vytemperovány na 31 °C při relativní vlhkosti 50 % (podmínky pro všechna měření). Měření tloušťky se provádí za tlaku 0,55 kPa měřidlem Ames model 482 nebo Ono-Sokki model EG-225.

Z pěny se vyrobí kolečko o tloušťce 2 mm a průměru 29 mm. Jeho volná kapacita sorbentu se nasatí umělou Jayco močí a pak se umístí na tři listy filtračního papíru Whatman č. 3 (zadržuje částice 6 µm) s průměrem 9 cm. Úkolem filtračního papíru je simulace vysokého absorpčního tlaku, což je typická vlastnost zadržovací složky absorpčního prostředku.

Pěna s papírem se za použití tuhé destičky s plochou větší než vzorek okamžitě stlačí na 75 % tloušťky v mokrém stavu (pro 2 mm vzorek je to 1,5 mm). Stlačení trvá 5 minut, kdy se většina umělé moči vymačká z pěny do filtračního papíru. Po pěti minutách se stlačení uvolní (destička se odstraní) a pěna se nechá nasát vzduch a opět expandovat. Po dvou minutách se pěna sejme z filtračního papíru a změří se její tloušťka. Míra, do jaké vzorek obnoví svou tloušťku, se vyjádří jako procento původní tloušťky a bere se jako míra obnovení po stlačení v mokrém stavu. Pro stanovení RFWC se vypočítá průměr z alespoň tří měření.

### E. Volná kapacita sorbentu (FAC)

Volnou kapacitu sorbentu lze zjistit pomocí měření množství umělé moči absorbované ve vzorku pěny, která jí byla nasycena. Měření se typicky provádí současně na stejném vzorku jako měření odolnosti proti deformaci stlačením.

Vzorek pěny a Jayco umělá moč se vytemperují na 31 °C. Měření se provádí při teplotě okolí.

Volná kapacita sorbentu se u vzorku pěny nasytí namočením dolů lázně s umělou Jayco močí. Po 3 minutách se pomocí ostrého razidla z nasyceného vzorku vykrojí kolečko s plochou 6,5 cm<sup>2</sup>. Toto kolečko se namočí do umělé moči na další 3 minuty při 31 °C. Vzorek se pak vyjme z lázně a umístí na digitální váhy (jakékoliv váhy s vážicí miskou větší než je plocha vzorku a přesností minimální 1 mg) např. Mettler PM 480 a Mettler PC 440 (Mettler Instrument Corp.; Highstown NJ).

Po stanovení hmotnosti vzorku pěny v mokřím stavu ( $W_w$ ) se tento umístí mezi 2 jemná plastická síťka na 4 jednorázové papírové ručníky. Vzorek se 3krát vymačká silným válením plastického válce na horním sítku. Vzorek se vyjme, namočí na 2 minuty v destilované vodě a opět vymačká mezi sítky jako v předchozím případě. Pak se umístí mezi 8 vrstev jednorázových papírových ručníků (4 na každé straně) a stlačí silou 9 060 kg laboratorního lisu. Vzorek se pak z ručníků vyjme a 20 minut suší v sušárně při 82 °C. Potom se zváží a zaznamená hmotnost v suchém stavu ( $W_d$ ).

Volná kapacita sorbentu (FAC) je rozdíl mokré a suché váhy dělený suchou váhou, tj.:

$$FAC = [(W_w - W_d) / W_d]$$

### F. Dynamická mechanická analýza (DMA)

DMA se používá pro stanovení  $T_g$  polymerů včetně polymerních pěn. Vzorek pěny se nakrájí na 3-5 mm silné plátky, 3-4krát promyje destilovanou vodou a mezi každým promytím vyválí a nakonec se nechá schnout na vzduchu. Ze suché pěny se vykrájí kolečka o průměru 25 mm. Tyto plátky se pak analyzují

na dynamickém mechanickém analyzátoru RSA-II (pro měření elektrických proudů) ve stlačeném stavu s použitím rovnoběžných koleček s průměrem 25 mm. Parametry přístroje byly následující:

- v intervalu 85 °C až -40 °C teplotní krok 2,5 °C
- intervaly namáčení mezi teplotními změnami 125 až 160 s
- dynamické stlačení 0,1 % až 1,0 % (obvykle 0,7 %)
- frekvence 1,0 rad/s
- autotenze tahu statických sil táhnoucích dynamických sil s počáteční statickou silou 5 g

Teplota přechodu na sklo byla vzata jako místo maximálního poklesu tangenty proti teplotě.

#### *G. Metoda pro meziflošné napětí (IFT rotující kapky)*

Meziflošná tenze (IFT) se měří při 50 °C metodou rotující kapky podle US Patentu 5 387 207 (Dyer a kol., 7. 2. 1995) s následujícími změnami:

- 1) směs monomerů pro přípravu olejové fáze obsahuje styren, divinylbenzen (55 % technicky čistý), 2-ethylhexyl akrylát a 1,4-butandiol dimethakrylát v hmotnostním poměru 14:14:60:12
- 2) koncentrace emulgátoru v olejové fázi je různá podle zředění od horní meze 5 až 10 % hmotn. ža do koncentrace, kdy se IFT zvýší na hodnotu, která je alespoň o 10 dynů/cm větší než minimální IFT nebo 18 dynů/cm (podle toho, co je míň)
- 3) pro stanovení minimální IFT se použije přímka z křivky závislosti IFT na logaritmu koncentrace emulgátoru
- 4) kritická agregační koncentrace (CAC) se stanoví extrapolací nízké koncentrace obecně lineární části závislosti IFT na logaritmu koncentrace (tj. části křivky typicky používané pro výpočet plochy povrchu na molekulu na rozhraní - viz. např. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2. vyd., Milton J. Rosen, 1989, str. 64-69) k vyšší koncentraci; koncentrace emulgátoru na této extrapolované přímce odpovídající minimální IFT se bere jako CAC.

Obecně se používá horní koncentrace emulgátoru 5 až 10 % hmotn., s výhodou alespoň dvojnásobná, výhodněji trojnásobná, hodnota CAC

emulgátoru. U emulgátorů, které mají rozpustnost v olejové fázi při teplotě okolí menší než 5 % hmotn. lze snížit horní limit tak, aby ale byl alespoň dvojnásobnou hodnotou CAC emulgátoru při 50 °C.

### Příklady provedení vynálezu

#### V. Typické příklady

Tyto příklady ilustrují typickou přípravu pevné HIPE pěny v souladu s předkládaným vynálezem.

##### Příklad 1

##### Příprava HIPE a pěny z HIPE

###### *A) Příprava HIPE*

Bezvodý chlorid vápenatý (36,32 kg) a peroxodisíran draselný (189 g) se rozpustí v 378 litrech vody, čímž se připraví vodná fáze pro použití v kontinuálním způsobu přípravy HIPE emulze.

Ke směsi monomerů obsahující divinylbenzen s nízkou čistotou (39 % hmotn. divinylbenzenu a 61 % hmotn. ethylstyrenu) (1 912,5 g), komerční divinylbenzen (55% divinylbenzen) (607,5 g) a 2-ethylhexyl akrylát (3480 g) se přidá emulgátor - diglycerol monooleát (360 g) a Tinuvin 765 (30 g). Diglycerol monooleátový emulgátor (od firmy Crindsted Products, Brabrand, Denmark) obsahuje 81 % hmotn. diglycerol monooleátu, 1 % hmotn. jiného diglycerol monoesteru, 3% hmotn. polyolu a 15 % hmotn. jiných polyglycerol esterů, který zajistí mezifázové napětí olej/voda 2,7 dynu/cm a má kritickou agregační koncentraci pro olej/vodu 2,8 % hmotn. Po promíchání se tato směs látek nechá přes noc usadit. Nevzniká žádný viditelný zbytek a veškerá směs se použije jako olejová fáze pro použití v kontinuálním způsobu přípravy HIPE emulze.

Do běžící míchačky se odděleně přivádí proud olejové (25 °C) a vodné (68-70 °C) fáze. Důkladného promíchání spojených proudů se v míchačce docílí stíracím hřebenem, který se skládá z 21,6 cm dlouhé hřídele

z průměrem 1,9 cm. Hřídel nese 4 řady čepů, 2 řady mají 17 čepů a 2 řady mají 16 čepů každý s průměrem 0,5 cm dosahující vně středové osy hřídele do vzdálenosti 1,5 cm. Hřebenové míchadlo je zamontováno do válcové objímky, která tvoří dynamickou míchačku a čepy mají od stěny objímky světlost 1,5 mm.

Malá část výtoku vycházejícího z míchačky se sbírá a vede do re-cirkulační zóny (viz. obr. 1 příhlášky v řízení č. 08/370,694, 10. 1. 1995 (T. DesMarais), resp. vstupu proudů olejové a vodní fáze. Toto zajišťuje Waukesha čerpadlo.

Pro zajištění zpětného tlaku v dynamickém směšovací zařízení a zlepšení spojení složek které tvoří HIPE je u výstupu z dynamické směšovací aparatury namontován spirálový statický směšovač. Statický směšovač (TAH Industries model 100-612 je 37,3 cm dlouhý s vnějším průměrem 2,67 cm).

Spojená směšovací a re-cirkulační aparatura se naplní olejovou a vodnou fází v poměru 4 díly vody na 1 díl oleje. Aby mohl odcházet vzduch, je ventil dynamické směšovací aparatury během plnění otevřený. Průtok během plnění je 1,89 g/s olejové fáze a 7,57 ml/s vodné fáze. Jakmile je aparatura naplněna, zahájí se re-cirkulace 9,5 ml/s.

Když je aparatura naplněna, průtok vodné fáze se sníží na 5,67 ml/s a tak sníží tlak vznikající po zavření ventilu. V dynamickém směšovači se poté zahájí míchání za současného chodu vodní pumpy s frekvencí 500 ot/min. Průtok vodné fáze se poté v průběhu 1 min rovnoměrně zvyšuje na hodnotu 37,8 ml/s a průtok olejové fáze se během 3 min sníží na 0,95 g/sec. Re-cirkulační průtok se během 3 min rovnoměrně zvýší na 39 ml/sec. Zpětný tlak vznikající v dynamickém a statickém směšovači je nyní 14 kPa. Rychlost Waukesha pumpy se poté rovnoměrně snižuje do dosažení re-cirkulačního průtoku 20 ml/s a rychlost vodní pumpy se rovnoměrně snižuje na 300 ot/min. Zpětný tlak je zde asi 12 kPa.

### *B) Polymerace HIPE*

HIPE vytékající ze statického směšovače se hromadí v propylenové trubce o průměru 43 cm a výšce 10 cm s konickým středovým otvorem vyrobeným z Celcon plastu. Tento otvor má na základně průměr 12,7 cm a průměr 12 cm

na vrcholu a je 17,1 cm vysoký. Trubky obsahující HIPE se udržují při teplotě 65 °C po dobu 18 hodin za polymerizace a tvorby pěny.

### *C) Promývání a odvodnění pěny*

HIPE pěna se vyjme z trubek. Pěna nyní obsahuje zbytek vodné fáze (obsahující rozpuštěné emulgátory, elektrolyt, zbytky po iniciátoru a iniciátor) v množství asi 40 až 50 násobek (40-50 x) hmotnosti polymerizovaného monomeru. Pěna se poté nařeže pilou na plátky, které jsou 0,19 cm silné. Tyto plátky se poté stlačují v sérii dvou porézních lisovacích válečků opatřených vakuem, které postupně snižuje obsah zbytku vodné fáze v pění asi na 1 násobek (1X) hmotnosti polymerizovaného materiálu. Nyní se plátky znovu nasytí 1,5 % hmotn. roztokem  $\text{CaCl}_2$  při teplotě 60 °C a poté vymačkají v sérii 3 porézních lisovacích válečků opatřených vakuem za snížení obsahu vodné fáze 1 násobek hmotnosti polymerizovaného materiálu. Obsah  $\text{CaCl}_2$  v pění je 1 až 3 % hmotn.

## **Příklad 2**

### *Příprava HIPE a pěn z HIPE*

#### **A) Příprava HIPE**

Bezvodý chlorid vápenatý (36,32 kg) a peroxidisíran draselný (189 kg) se rozpustí v 378 l vody. Takto se vytvoří zásoba vodné fáze, která se použije v kontinuálním procesu při tvorbě HIPE emulze.

K monomerní směsi obsahující divinylbenzen nízké čistoty (39 % hmotn. divinylbenzenu a 61 % hmotn. ethylstyrenu) (1912,5 g), komerční divinylbenzen (55 % hmotn. divinylbenzen) (607,5 g) a 2-ethylhexylakrylát (3480 g) se přidá emulgátor diglycerol monooleát (360 g) a Tinuvin 765 (30 g). Emulgátor diglycerol monooleát (Grinsted Products; Brabrand, Dánsko) obsahuje 81 % hmotn. diglycerol monooleátu, 1 % hmotn. jiných diglycerol monoesterů, 3 % hmotn. polyolů a 15 % hmotn. jiných esterů polyglycerolu, má minimální hodnotu mezifázového napětí olej/voda přibližně 2,7 dyn/cm a má kritickou agregační koncentraci olej/voda přibližně 2,8 % hmotn. Po smísení se tato

směs nechá stát přes noc. Nevzniká žádný viditelný zbytek a celá směs se použije jako olejová fáze v kontinuálním procesu při tvorbě HIPE emulze.

Oddělené vrstvy olejové fáze (25 °C) a vodné fáze (65-67 °C) se naplní do dynamické směšovací aparatury. Důkladného promíchání spojených proudů se v míchačce docílí stíracím hřebenem, který se skládá z 21,6 cm dlouhé hřídele z průměrem 1,9 cm. Hřídel nese 4 řady čepů, 2 řady mají 17 čepů a 2 řady mají 16 čepů každý s průměrem 0,5 cm dosahující vně středové osy hřídele do vzdálenosti 1,36 cm. Hřebenové míchadlo je zamontováno do válcové objímky, která tvoří dynamickou míchačku a čepy mají od stěny objímky světlost 3 mm.

Menší část kapaliny opouštějící dynamickou směšovací aparaturu se sbírá a vede do re-cirkulační zóny jak je uvedeno na obrázku 1 v U.S. přihlášce v řízení č. 08/370,694, 10. 1. 1995 (T. DesMarais), která je zde uvedena jako odkaz. Waukesha pumpa v re-cirkulační zóně vrací menší část do vstupu olejové a vodní fáze tekoucí do dynamické směšovací zóny.

Pro zajištění zpětného tlaku v dynamickém směšovacím zařízení zlepšení spojení složek které tvoří HIPE je u výstupu z dynamické směšovací aparatury namontován spirálový statický směšovač. Statický směšovač (TAH Industries model 100-612 je 37,3 cm dlouhý s vnějším průměrem 2,67 cm).

Spojená směšovací a re-cirkulační aparatura se naplní olejovou a vodnou fází v poměru 4 části vody na 1 část oleje. Aby mohl odcházet vzduch, je ventil dynamické směšovací aparatury během plnění otevřený. Průtok během plnění je 1,89 g/s olejové fáze a 7,57 ml/s vodné fáze. Jakmile je aparatura naplněna, zahájí se re-cirkulace 9,5 ml/s.

Když je aparatura naplněna, průtok vodné fáze se sníží na 5,67 ml/s a tak sníží tlak vznikající po zavření ventilu. V dynamickém směšovači se poté zahájí míchání za současného otáčení vodní pumpy s frekvencí 500 ot/min. Průtok vodné fáze se poté v průběhu 1 min rovnoměrně zvyšuje na hodnotu 37,8 ml/s a průtok olejové fáze se během 3 min sníží na 0,95 g/s. Re-cirkulační průtok se během 3 min rovnoměrně zvýší na 39 ml/sec. Zpětný tlak vznikající v dynamickém a statickém směšovači je nyní 14 kPa. Rychlost Waukesha

pumpy se poté rovnoměrně snižuje do dosažení re-cirkulačního průtoku 20 ml/s a rychlost vodní pumpy se rovnoměrně snižuje na 400 ot/min. Zpětný tlak zde je asi 10 kPa.

Po chvíli se průtok vodné i olejové fáze sníží v průběhu 50 s na polovinu. Frekvence vodní pumpy se za stejnou dobu sníží na 200 ot/min a re-cirkulační poměr se sníží na 10 ml/sec. Zpětný tlak zde je asi 8 kPa.

### *B) Polymerace HIPE*

HIPE vytékající ze statického směšovače se hromadí v kruhové prapylenové trubce o průměru 43 cm a výšce 10 cm s konickým středovým otvorem vyrobeným z Celcon plastu. Tento otvor má na základně průměr 12,7 cm a průměr 12 cm na vrcholu a je 17,1 cm vysoký. Trubky obsahující HIPE se udržují v místnosti při teplotě 65 °C po dobu 18 hodin za polymerizace a tvorby pěny.

### *C) Promývání a odvodnění pěny*

HIPE pěna se vyjme ze skladovacích trubek. Pěna nyní obsahuje zbytek vodné fáze (obsahující rozpuštěné emulgátory, elektrolyt, zbytky po iniciátoru a iniciátor) v množství asi 40 až 50 násobek (40-50 x) hmotnosti polymerizovaného monomeru. Pěna se poté nařeže pilou na plátky, které jsou 0,19 cm silné. Tyto plátky se poté lisují v sérii dvou porézních lisovacích válečků opatřených vakuem, které postupně snižuje obsah zbytku vodné fáze v pěně asi na 1 násobek (1x) hmotnosti polymerizovaného materiálu. Nyní se plátky znovu nasatí 1,5 % hmotn. roztokem  $\text{CaCl}_2$  při teplotě 60 °C a poté vymačkají v sérii 3 porézních lisovacích válečků opatřených vakuem za snížení obsahu vodné fáze na 1 násobek. Obsah  $\text{CaCl}_2$  v pěně je 1 až 3 % hmotn.

Tabulka 3 uvádí data pro přípravu dvou pěn v souladu s postupy popsány výše a jedné pěny připravené za použití jiných podmínek.

**Tabulka 3**

Č. vz.	Teplota liti	Frekvence míchadla (ot/min)	Poměr voda/olej	Re-cirkul. poměr	Volná kap. absorbent u	RTCD
A	74 °C	750	59,8:1	0	57,2	41,4 % hmotn
B <sup>1</sup>	68 °C	301	40,0:1	2,5	39,5	21,8 % hmotn
C <sup>2</sup>	64 °C	200	39,6:1	1,3	48,0	61,3 % hmotn

Č. vz.	Kap. po desorpce(g/g)*	Rychlost smyku	Velikost buňky (μm)	Velikost otvorů (μm)	Výška při 50 % desorpce (cm)
A	38 % hmotn.	2767sec <sup>-1</sup>	NA	11,5	27
B <sup>1</sup>	5,8 % hmotn.	540 sec <sup>-1</sup>	133	24,0	19
C <sup>2</sup>	3,3 % hmotn.	180 sec <sup>-1</sup>	169	29,3	16

<sup>1</sup>: Připraveno podle Příkladu 1 výše.

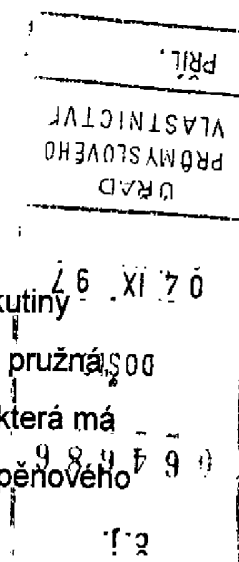
<sup>2</sup>: Připraveno podle Příkladu 2 výše.

\*: měřeno z desorpční křivky jako procentuální kapacita na 30 cm (g/g) při porovnání s volnou kapacitou absorbentu (g/g).

### Průmyslová využitelnost

Předkládaný vynález se týká vývoje vysoce absorpčních materiálů pro použití jako jednorázové pleny, vložky pro inkontinentní dospělé a hygienické menstruační potřeby jako dámské vložky. Získání vysoce účinných absorpčních hmot bylo podmíněno vývojem relativně absorpční hmoty, která může absorbovat, rozvádět a zadržovat velké množství vyměšovaných tělních tekutin zejména moči.

## P A T E N T O V É N Á R O K Y



- 1) Polymerní pěnový materiál schopný přijmout a rozvádět vodné tekutiny vyznačující se tím, že jej tvoří hydrofilní, pružná, neionogenní polymerní pěna s propojenými otevřenými buňkami, která má
- A) kapacitu po desorpci při 30 cm méně než 10 % volné kapacity pěnového sorbentu
  - B) kapilární absorpční tlak 3 až 20 cm
  - C) kapilární desorpční tlak 8 až 25 cm
  - D) odolnost proti deformaci tlakem 5 až 85 %, měřeno pro tlak 5,19 kPa
  - E) volnou kapacitu sorbentu 12 až 125 g/g.
- 
- 2) Pěnový materiál podle nároku 1 vyznačující se tím, že má:
- A) kapilární absorpční tlak 3 až 15 cm
  - B) kapilární desorpční tlak 8 až 20 cm
  - C) odolnost proti deformaci tlakem 5 až 65 %, měřeno pro tlak 5,19 kPa
  - D) volnou kapacitu sorbentu 20 až 90 g/g.
  - E) schopnost obnovení po stlačení v mokřém stavu alespoň 75 %.
- 3) Pěnový materiál podle nároku 1 a 2 vyznačující se tím, že má průměrnou velikost buněk 20 až 200  $\mu\text{m}$  a průměrnou velikost otvorů 5 až 45  $\mu\text{m}$ , s výhodou velikost buněk 30 až 190  $\mu\text{m}$  a průměrnou velikost otvorů 8 až 40  $\mu\text{m}$ .
- 4) Pěnový materiál podle nároku 1 a 2 vyznačující se tím, že má vnitřní specifický povrch na jednotku objemu 0,0075 až 0,04  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ .
- 5) Pěnový materiál vyznačující se tím, že má schopnost přijímat a rozvádět vodné tekutiny a tvoří jej hydrofilní, pružná, neionogenní polymerní pěna s propojenými otevřenými buňkami, která má
- A) kapacitu po desorpci při 28 cm méně než 10 % volné kapacity pěnového sorbentu

- B) kapilární absorpční tlak 2 až 15 cm
  - C) kapilární desorpční tlak 8 až 20 cm
  - D) odolnost proti deformaci tlakem 5 až 65 %, měřeno pro tlak 5,19 kPa
  - E) volnou kapacitu sorbentu 25 až 75 g/g
  - F) schopnost obnovení po stlačení v mokřém stavu alespoň 75 %.
- 6) Pěnový materiál podle nároku 5 vyznačující se tím, že má průměrnou velikost buněk 30 až 190  $\mu\text{m}$  a průměrnou velikost otvorů 5 až 45  $\mu\text{m}$ , s výhodou velikost buněk 80 až 180  $\mu\text{m}$  a průměrnou velikost otvorů 20 až 35  $\mu\text{m}$ .
- 7) Pěnový materiál podle nároku 1 vyznačující se tím, že je vyroben z polymerované emulze voda-olej, která má:

1/ olejovou fází, která obsahuje

- a) 85 až 98 % hmotnostních monomeru schopného tvořit kopolymer s  $T_g$  do 35 °C, který obsahuje:
  - i) 30 až 80 % hmotnostních alespoň jednoho ve vodě nerozpustného monofunkčního monomeru schopného tvořit ataktický amorfní polymer s  $T_g$  do 25 °C
  - ii) 5 až 40 % hmotnostních alespoň jednoho ve vodě nerozpustného monofunkčního ko-monomeru schopného předat pevnost stejnou jako styren
  - iii) 5 až 25 % hmotnostních prvního ve vodě nerozpustného, polyfunkčního zesíťujícího činidla ze skupiny: divinylbenzen, trivinylbenzen, divinyltoluen, divinylxylen, divinylnaftalen, divinylalkylbenzen, divinylfenantren, divinylbifenyl, divinyldifenylmethan, divinylbenzyl, divinylfenylether, divinylidifenylylsulfid, divinylfuran, divinylsulfid, divinylsulfon a jejich směsi
  - iv) 0 až 15 % hmotnostních prvního ve vodě nerozpustného, polyfunkčního zesíťujícího činidla ze skupiny: polyfunkční akryláty, methakryláty, akrylamidy, methakrylamidy a jejich směsi
- b) 2 až 15 % hmotnostních emulgátoru, což je v oleji rozpustný a pro tvorbu stabilní emulze voda-olej vhodný reagens

2/ vodnou fází, což je vodný roztok obsahující 0,2 až 20 % hmotnostních ve vodě rozpustného elektrolytu a

3/ objem do hmotnostního poměru vodné ku olejové fázi 25:1 až 90:1.

8) Pěnový materiál podle nároku 7 v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e uvedený monomer (i) je vybrán ze skupiny, kterou tvoří butyl akrylát,  
hexyl akrylát, oktyl akrylát, 2-ethylhexyl akrylát, nonyl akrylát, decyl akrylát,  
dodecyl akrylát, isodecyl akrylát, tetradecyl akrylát, benzyl akrylát, nonylfenyl  
akrylát, hexyl methakrylát, oktyl methakrylát, nonyl methakrylát, decyl  
methakrylát, isodecyl methakrylát, dodecyl methakrylát, tetradecyl  
methakrylát, p-n-oktylstyren, N-oktadecyl akrylamid a jejich směsi.

9) Absorpční prostředek, s výhodou plena, zejména vhodný pro absorpci a  
zadržení vodných tělních tekutin v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e jej tvoří:

I) vnější povlak a

II) absorpční jádro spojené s uvedeným vnějším povlakem tak, že je  
uvedené absorpční jádro umístěno mezi uvedený vnější povlak a oblast  
výronu tekutiny uživatele prostředku a uvedené absorpční jádro je tvořeno  
pěnovým materiálem podle nároku 1.

10) Způsob přípravy absorpčního polymerního pěnového materiálu schopného  
přijímat a rozvádět vodné tekutiny v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e jej tvoří kroky:

A) příprava emulze olej-voda při teplotě 50 °C a vyšší za nízkého smykového  
míchání do rychlosti  $1000 \text{ s}^{-1}$  z následujících složek:

1/ olejové fáze obsahující:

a) 85 až 98 % hmotnostních monomeru schopného tvořit kopolymer  
s  $T_g$  do 35 °C, který obsahuje:

i) 30 až 80 % hmotnostních alespoň jednoho ve vodě nerozpustného  
monofunkčního monomeru schopného tvořit ataktický amorfní  
polymer s  $T_g$  do 25 °C

- ii) 5 až 40 % hmotnostních alespoň jednoho ve vodě nerozpustného monofunkčního ko-monomeru schopného předat pevnost stejnou jako styren
  - iii) 5 až 25 % hmotnostních prvního ve vodě nerozpustného, polyfunkčního zesítujícího činidla ze skupiny: divinylbenzen, trivinylbenzen, divinyltoluen, divinylyxylen, divinylnaftalen, divinylalkylbenzen, divinylfenantren, divinylbifenyl, divinyldifenylmethan, divinylnbenzyl, divinylfenylether, divinylidifenylsulfid, divinylfuran, divinylsulfid, divinylsulfon a jejich směsi
  - iv) 0 až 15 % hmotnostních prvního ve vodě nerozpustného, polyfunkčního zesítujícího činidla ze skupiny: polyfunkční akryláty, methakryláty, akrylamidy, methakrylamidy a jejich směsi a
- b) 2 až 15 % hmotnostních emulgátoru, což je v oleji rozpustný a pro tvorbu stabilní emulze voda-olej vhodný reagens a emulze obsahuje:
- i) primární emulgátor obsahující alespoň 40 % hmotnostních emulgační složky ze skupiny: diglycerol monoestery lineárních nenasycených C16-C22 mastných kyselin, diglycerol monoestery rozvětvených C16-C24 mastných kyselin, diglycerol monoalifatické ethery rozvětvených C16-C24 alkoholů, diglycerol monoalifatické ethery lineárních nenasycených C16-C22 mastných alkoholů, diglycerol monoalifatické ethery lineárních nasycených C12-C14 alkoholů, sorbitan monoestery lineárních nenasycených C16-C22 mastných kyselin, sorbitan monoestery rozvětvených C16-C24 mastných kyselin a jejich směsi nebo
  - ii) směs primárního emulgátoru mající alespoň 20 % hmotnostních této emulgační složky a některého sekundárního emulgátoru v hmotnostním poměru primárního ku sekundárnímu emulgátoru 50:1 až 1:4 a uvedený sekundární emulgátor je vybrán ze skupiny, kterou tvoří C12-C22 dialifatická, C1-C4 dialifatická kvartérní amoniová sůl, C12-C22 dialkoyl(alkenoyl)-2-hydroxyethyl, C1-C4 dialifatická kvartérní amoniová sůl, C12-C22 dialifatická

imidazolinium kvartérní amoniová sůl, C1-C4 dialifatická, C12-C22 monoalifatické benzyl kvartérní amoniové soli a jejich směsi

2/ vodné fáze, což je vodný roztok obsahující:

- a) 0,2 až 20 % hmotnostních ve vodě rozpustného elektrolytu a
- b) účinné množství polymeračního iniciátoru

3/ poměr hmotnosti vodné ku olejové fázi je 12:1 až 125:1 a

B) polymerace monomeru v olejové fázi emulze voda-olej za vzniku polymerního pěnového materiálu.

11) Způsob podle nároku 10 vyznačující se tím, že se uvedená emulze připravuje s rychlostí smyku do  $800 \text{ s}^{-1}$ .

12) Způsob podle nároku 11 vyznačující se tím, že

1/ olejová fáze obsahuje:

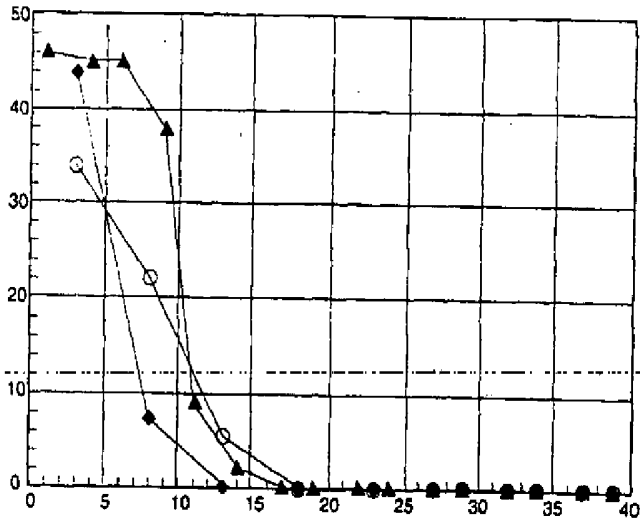
- a) 90 až 97 % hmotnostních monomeru schopného tvořit kopolymer s  $T_g$  15 až 30 °C, který obsahuje:
  - i) 50 až 65 % hmotnostních monomeru vybraného ze skupiny, kterou tvoří C4-C14 alkyl akryláty, aryl akryláty a alkaryl, C6-C16 alkyl methakryláty, C4-C12 alkyl styreny, akrylamidy a jejich směsi;
  - ii) 15 až 25 % hmotn. ko-monomeru vybraného ze skupiny, kterou tvoří styren, ethylstyren a jejich směsi
  - iii) 12 až 20 % hmotn. divinylbenzenu a
  - iv) 0 až 13 % hmotn. uvedeného druhého zesilujícího činidla vybraného ze skupiny, kterou tvoří 1,4-butandiol dimethylakrylát, ethylenglykol dimethylakrylát, 1,6-hexandiol diakrylát a jejich směsi;
- b) 3 až 10 % hmotn. uvedené emulgační složky a

2/ vodná fáze obsahuje 1 až 10 % hmotn. chloridu vápenatého.

13) Způsob podle nároku 10 vyznačující se tím, že se během přípravy emulze používá míchačka se stíracím hřebenem, jehož rychlost je 12,7 cm/s až 177,8 cm/s, s výhodou 12,7 cm/s až 152,4 cm/s.

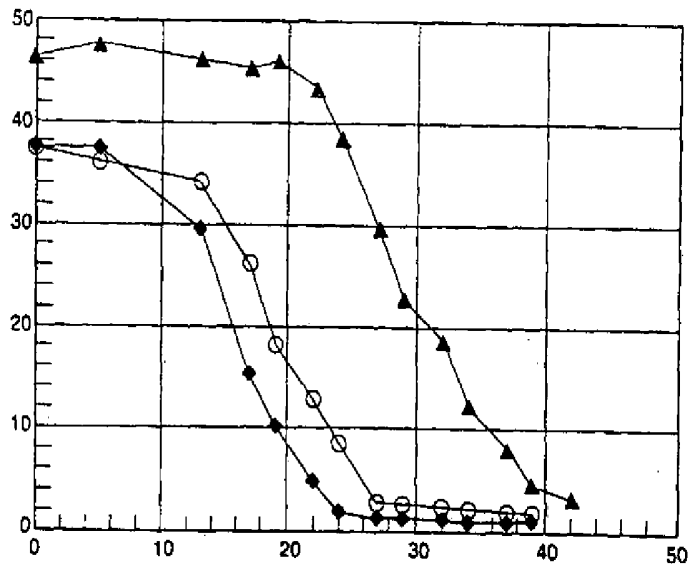
- ▲ vzorek A
- vzorek B
- ◆ vzorek C

Obr. 1 ABSORPCE

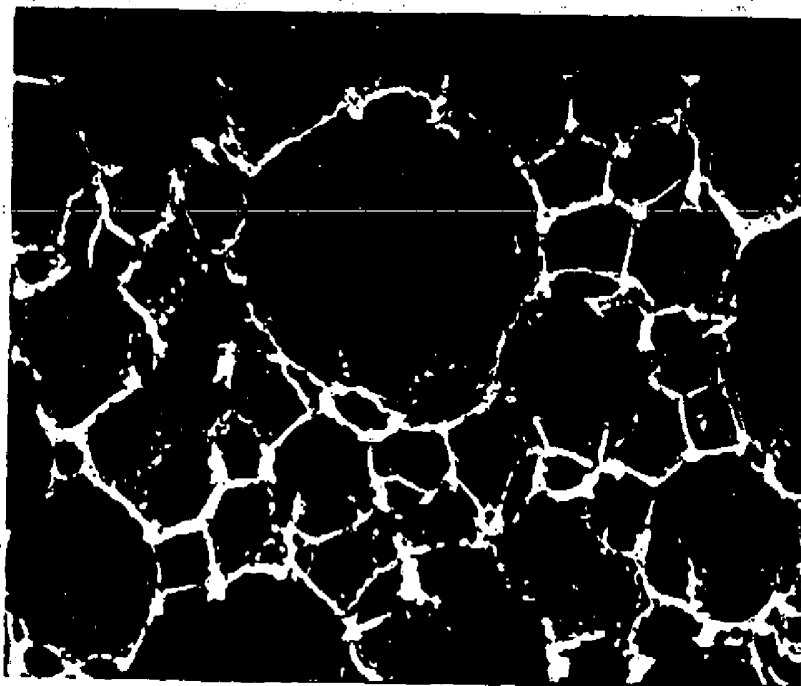
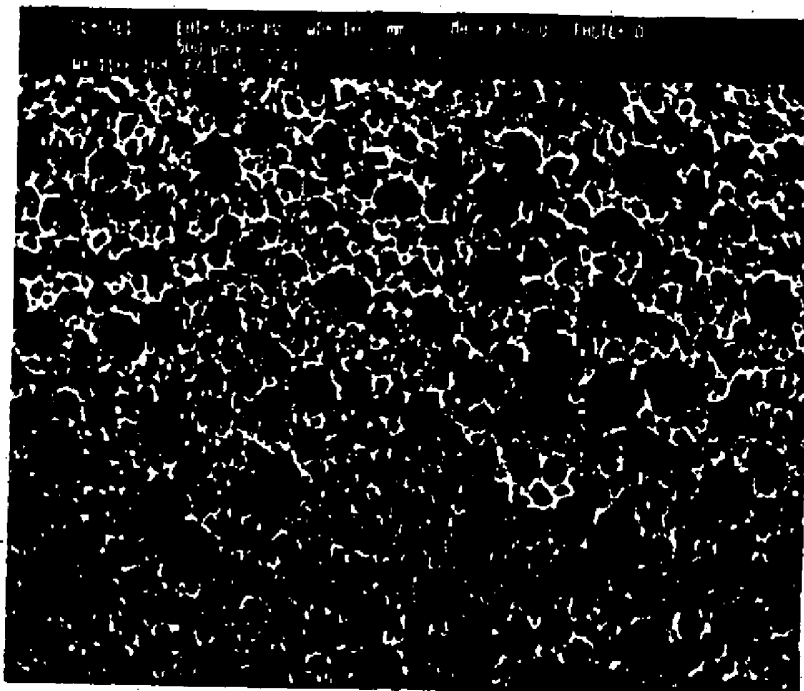


2. J.  
 6 4 6 8 6  
 00810  
 0 2. IX. 97  
 ÚRAD  
 PRŮMYSLOVÉHO  
 VLASTNICTVÍ  
 PŘÍL.

Obr. 2 DESORPCE

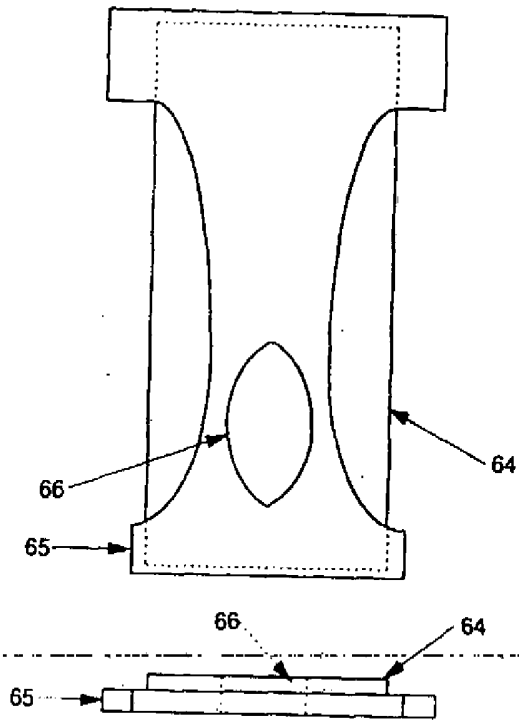


Obr. 3



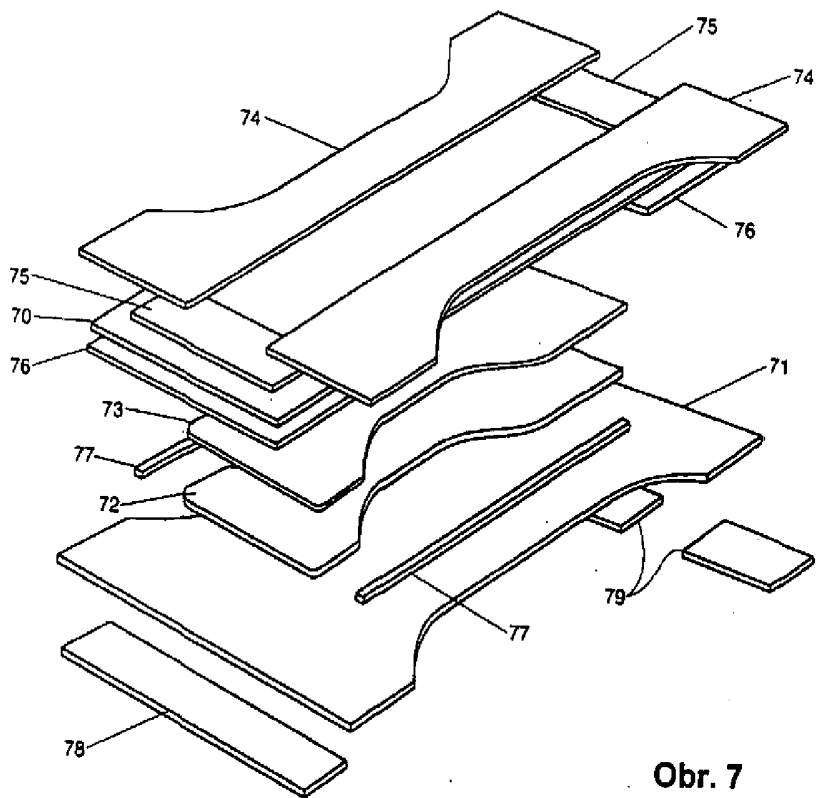
Obr. 4

PRIL.  
PRŮMYSLOVÉHO  
URAD  
02. IX. 97  
DOŠLO  
6 6 4 6 8 6  
r. j.



PRIL.  
 PRŮMYSLUVEHO  
 VLASTNICTVÍ  
 ÚRAD  
 0 2 IX 97  
 00810  
 1 6 4 6 8 6  
 R.-J.

Obr. 6



Obr. 7