



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 192 437** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 J 3/24, C 08 L 33/02, H**
01 B 7/28, D 06 M 15/263

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98101106/04, 10.06.1996
(24) Дата начала действия патента: 10.06.1996
(30) Приоритет: 16.06.1995 DE 19521431.5
(43) Дата публикации заявки: 10.11.1999
(46) Дата публикации: 10.11.2002
(56) Ссылки: EP 282316 A, 14.09.1998. US 5032628 A, 16.07.1991. US 5204175 A, 20.04.1991. МЕЛЬНИКОВ Б.Н. ПРОГРЕСС ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕЧАТАНИЯ ТКАНЕЙ. - М.: Химия, 1980, с.5-7.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 16.01.1998
(86) Заявка РСТ: EP 96/02503 (10.06.1996)
(87) Публикация РСТ: WO 97/00280 (03.01.1997)
(98) Адрес для переписки: 101000, Москва, Малый Златоустинский пер., д.10, кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", И.А.Веселицкой

(71) Заявитель: ШТОКХАУЗЕН ГМБХ УНД КО. КГ (DE)
(72) Изобретатель: ХОУБЕН Йохен (DE), КРУГ Винфрид (DE)
(73) Патентообладатель: ШТОКХАУЗЕН ГМБХ УНД КО. КГ (DE)
(74) Патентный поверенный: Веселицкая Ирина Александровна

(54) **ПРИГОДНАЯ ДЛЯ ПЕЧАТАНИЯ НАБУХАЮЩАЯ ПАСТА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ КАБЕЛЕЙ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(57) Описана пригодная для печатания, состоящая из двух компонентов набухающая паста на основе суперабсорбента, отличающаяся тем, что компонент 1 содержит а) водную, предварительно сшитую поли(мет)акриловую кислоту, и/или б) водную, предварительно сшитую поли(мет)акриловую кислоту, представленную в определенных случаях в виде соли, предпочтительно в виде калиевой, натриевой либо аммониевой соли, и/или в) сополимер из по крайней мере 50 мол.% водной, предварительно сшитой

поли(мет)акриловой кислоты с акриламидом, а компонент II содержит в качестве реакционноспособного агента сшивания по крайней мере ди- либо полифункциональный эпексид, и/или азиридин, и/или простой полиглицидный эфир, и/или полифункциональный изоцианат, и/или полиэфир моноатомных спиртов с низки кипящими карбоновыми кислотами, и/или эпихлоргидрин либо сам является таким сшивающим агентом, а также ее применение для изоляции кабелей и изготовления нетканых материалов. 4 с. и 8 з.п.ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 192 437** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 J 3/24, C 08 L 33/02, H**
01 B 7/28, D 06 M 15/263

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98101106/04, 10.06.1996
(24) Effective date for property rights: 10.06.1996
(30) Priority: 16.06.1995 DE 19521431.5
(43) Application published: 10.11.1999
(46) Date of publication: 10.11.2002
(85) Commencement of national phase: 16.01.1998
(86) PCT application:
EP 96/02503 (10.06.1996)
(87) PCT publication:
WO 97/00280 (03.01.1997)
(98) Mail address:
101000, Moskva, Malyj Zlatoustinskij per.,
d.10, kv.15, "EVROMARKPAT", I.A.Veselitskoj

(71) Applicant:
ShTOKKhAUZEN GMBKh UND KO. KG (DE)
(72) Inventor: KhOUBEN Jokhen (DE),
KRUG Vinfrid (DE)
(73) Proprietor:
ShTOKKhAUZEN GMBKh UND KO. KG (DE)
(74) Representative:
Veselitskaja Irina Aleksandrovna

(54) **SWELLING PASTE SUITABLE FOR PRINTING AND ITS APPLICATION FOR INSULATION OF CABLES AND MANUFACTURE OF NONWOVEN MATERIALS**

(57) Abstract:
FIELD: swelling pastes. SUBSTANCE: proposed paste includes two components on base of superabsorbent; component I contains (a) aqua preliminarily cross-linked polymethacrylic acid and (b) aqua preliminarily cross-linked polymethacrylic acid presented in definite cases in form of salt, preferably in form of potassium, sodium or ammonium salt and/or (c) copolymer consisting of at least 50 mole- % of aqua

preliminarily crosslinked polymethacrylic acid with acrylamide; component II contains bior poly- functional epoxide and/or ethyleneimine and/or polyglycide ether and/or poly-functional isocyanate and/or polyester of monatomic alcohols at low-boiling carboxylic acids and/or epichlorohydrin or component II is cross-linking agent itself. EFFECT: enhanced efficiency. 13 cl, 5 ex

Изобретение относится к пригодной для печатания набухающей пасте и к ее применению для изоляции кабелей и изготовления нетканых материалов.

Кабели представляют собой один из важнейших видов продукции, производство которой связано со значительными инвестициями, и поэтому они должны отвечать высоким требованиям касательно их долговечности и надежности в эксплуатации. Повреждения кабелей, обусловленные проникновением воды, можно предотвратить с помощью изоляции, надежной защищающей их от воды. В журнале "Drahtwelt" 5 за 1992 описываются различные методы изоляции силовых кабелей, кабелей связи и светопроводов, предназначенные для герметичной защиты от проникновения воды по всей их длине. Основное внимание при этом уделяется проблеме применения набухающих порошков или набухающих нетканевых материалов на основе полиакрилатов, заделываемых в конструкцию кабелей.

Обладающие сверхабсорбирующей способностью полимеры известны давно и некоторые из них поставляются на рынок в виде порошков, в частности под товарным знаком FAVOR® или CABLOC®. Следует, однако, отметить, что переработка порошков сопряжена со значительными техническими трудностями, а поскольку при изготовлении и переработке продукта вследствие истирания образуется мелкая пыль, которая может проникать в дыхательные пути, возникают к тому же проблемы, связанные с гигиеной труда, и поэтому желательно избегать по возможности работы с таким продуктом.

Право на осуществление альтернативной возможности полимеризации раствора мономеров на изготовленных предварительно полотнах или нитях в связи с использованием специальной техники для работы в атмосфере защитного газа и необходимостью соблюдать соответствующие меры безопасности предоставлено только предприятиям химической промышленности и не может быть реализовано на предприятиях других отраслей, таких, например, как полиграфия, кабельная промышленность и текстильная. Необходимо далее разработать такую технологию, которая обеспечивала бы получение продукта с максимально высоким содержанием твердого вещества и способностью к быстрому набуханию с целью моментальной герметизации кабеля в случае проникновения воды внутрь последнего и ограничения ее дальнейшего распространения.

Один из вариантов решения указанной проблемы предложен, как может показаться, в европейской патентной заявке EP 188091. Согласно этой публикации водный раствор несшитого преполимера наносят методом плюсовки на нетканый материал. В целях достижения требуемой для плюсовки вязкости мольную массу преполимера выбирают относительно высокой. Обусловленное этим фактором натяжение нити приводит к раскрытию всех волокон оболочкой из раствора преполимера. Поэтому по завершении процесса сшивания получают очень жесткий, негибкий нетканый материал, что крайне затрудняет дальнейшую техническую обработку продукта, как,

например, рулонирование для последующего хранения или транспортировки.

В европейской патентной заявке EP 269778 описывается способный к набуханию выполненный из нетканого материала бандаж для кабеля, на который наносят частицы суперабсорбента. Эти обладающие исключительно высокой абсорбирующей способностью частицы при проникновении воды набухают, препятствуя таким образом ее дальнейшему распространению по длине кабеля. В заявке, однако, не предлагается никакого решения проблемы пылеобразования.

В европейской патентной заявке EP 271171 описывается предназначенная для изоляции кабелей бандажная лента, содержащая микрокапсулы, которые расширяются при различных температурах, обеспечивая тем самым герметичную защиту кабеля. Расширение микрокапсул происходит уже в процессе изготовления кабелей, однако в заявке не указано, каким образом должна обеспечиваться герметизация кабеля от протечек при его эксплуатации.

В европейской патентной заявке EP 357474 описывается способ нанесения распылением низковязких водных растворов из несшитых полиакриловых кислот на текстильные полотна и последующее термическое сшивание с образованием способных к набуханию под действием воды гелей благодаря одновременно наносимым сшивающим агентам. Проблематичным в осуществлении предлагаемого способа является то, что напыление приводит к неравномерному распределению полимеров по поверхности полотна, а другие методы нанесения, такие как печатание или нанесение с помощью ракля, лишь кратко упомянутые в указанной публикации, вследствие неблагоприятных вязкостных характеристик несшитых полиакриловых кислот неосуществимы на практике.

В европейской патентной заявке EP 391012 описывается предназначенная для изоляции кабелей экструдируемая смесь на основе бутылкаучука, содержащая синтетический набухающий порошок на основе полиакрилата. Эта смесь позволяет отказаться от герметизации зазора между резиновой оболочкой и наружным токопроводящим слоем, однако она требует применения специальных устройств.

Предлагаемое в EP 397410 техническое решение касательно применения полигликолевых полуэфиров (мет)акриловых кислот, которые сначала благодаря встраиванию в полимерную структуру, а затем с помощью свободной спиртовой группы при последующей термообработке могут образовывать сетчатую структуру за счет связывания эфиров, имеет тот решающий недостаток, что для проведения описанного процесса сшивания при приемлемых для материалов температур порядка 200 °C требуется интервал времени более получаса. По соображениям экономичности такую продолжительность нельзя признать удовлетворительной.

В европейской патентной заявке EP 645429 описывается смешиваемый с водой загуститель для печатных паст на основе эмульсии типа "масло в воде". В качестве полимера при этом применяют смесь из

карбоксиметилцеллюлозы и сополимера акриловой кислоты и акриламида-2-метилпропансульфонатной соли. Однако описание свойств полученной таким путем пасты, способствующих ее набуханию, в указанной публикации отсутствует.

Исходя из вышеизложенного в основу изобретения была положена задача создать пригодную для печатания, способную к набуханию пасту на основе суперабсорбента, которую можно было бы за одну рабочую операцию наносить на предварительно изготовленные текстильные полотна любого типа, например на ткани или нетканые материалы, и которая благодаря последующей термообработке могла бы в присутствии воды или водных растворов быстро набухать и увеличивать тем самым свой первоначальный объем в несколько раз. Эта паста не должна была содержать легко воспламеняемые или опасные вещества и должна была обладать при комнатной температуре при одновременно малом натяжении нитей требуемой для среды печатания вязкостью. Процесс сшивания при этом может осуществляться при температурах порядка 200 °С с учетом термической нагрузки на базовый материал и по соображениям экономичности максимум в течение 5 мин. Далее, подвергнутое процессу печатания полотно должно было обладать способностью к рулонированию без проявления тенденции к склеиванию. И, наконец, необходимо было обеспечить возможность осуществления способа с минимальными конструкционными изменениями имеющихся в распоряжении устройств и по традиционной технологии.

Задачу согласно изобретению удалось неожиданным образом решить с помощью набухающей пасты на основе суперабсорбента, содержащей два компонента, причем компонент I представляет собой водную, предварительно сшитую поли(мет)акриловую кислоту и/или водную, предварительно сшитую поли(мет)акриловую кислоту, представленную в определенных случаях в виде соли, предпочтительно в виде калиевой, натриевой либо аммониевой соли, и/или сополимер из по крайней мере 50 мол. % водной, предварительно сшитой поли(мет)акриловой кислоты с акриламидом, а компонент II содержит реакционноспособный агент сшивания либо является таковым. В предпочтительном варианте осуществления паста содержит компонент I в количестве 95-99,9 мас.% и компонент II в количестве 0,1-5 мас.% в пересчете на общую массу смеси. В самом предпочтительном варианте осуществления компонент I дополнительно может содержать в своем составе катионное поверхностно-активное вещество.

Степень первичного сшивания, обеспечивающего требуемую при печатании или нанесении с помощью ракля вязкость, должна выбираться различной в зависимости от соответствующего наносимого количества и выбранного шаблона, а также в зависимости от цели применения. В указанной водной полиакриловой кислоте могут содержаться также другие не встраиваемые в полимерную структуру добавки, но оказывающие положительное воздействие на процесс. В

первую очередь речь идет в этих случаях о веществах, способствующих снижению хрупкости (жесткости) высушенного продукта, и о таких веществах, которые способствуют снижению клейкости.

5 В качестве веществ, предназначенных для снижения хрупкости продукта, могут использоваться, в частности, полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли или смешанные полиалкоксилаты, кроме того, полиалкоксилаты на основе многоатомных спиртов, как, например, глицерин, триметилпропан и бутандиол. Далее могут рассматриваться поверхностно-активные вещества с показателем ГЛБ (гидрофильно-лиофильный баланс) свыше 10, 10 такие, например, как алкилполиглюкозиды или этоксилированные сахарные эфиры, 15 такие, например, как полисорбаты, поставляемые на рынок фирмой ICI под наименованием Tween.

В качестве веществ, предназначенных для 20 снижения жесткости продукта, можно предложить катионные тензиды (ПАВ), такие как, например, хлориды алкилтриметиламмония либо хлориды диалкилдиметиламмония или хлорид диметилдистеариламмония, далее, хлорид 25 алкилбензилдиметиламмония или соответствующие метосульфаты либо кватернизованные имидазолинметосульфаты жиров животного происхождения в количествах 0-5 мас.% в пересчете на компонент 1. Эти субстанции могут вводиться до либо после полимеризации и они 30 присоединяются в ходе обменного взаимодействия между катионами и анионами к поликарбоксилатной цепи, обеспечивая тем самым пластифицирующий эффект и одновременно повышение скорости 35 поглощения водных растворов (см. сравнение примера 1 с примером 2). Еще одним преимуществом этих субстанций является их биоцидное действие, которое может воспрепятствовать биологическому 40 разложению агентов набухания. Это их свойство играет особенно важную роль для кабелей, уложенных под землей.

В качестве антиадгезивных веществ могут использоваться, например, неорганические 45 либо органические мелкодисперсные антиадгезивные средства в количестве от 0 до 2 мас.% в пересчете на компонент I. В качестве таковых приемлемы, например: порошковая древесина и порошковые древесные продукты, в частности древесная 50 мука, целлюлозные волокна, древесная кора, целлюлозные хлопья, хлопковый линт и т.п., минеральные наполнители, такие, например, как перлит, синтетические наполнители, такие, например, как нейлоновые хлопья, 55 мелкие клочки вискозных комплексных нитей и т.п., далее, диатомовая земля, шлак, тальк, глина, летучая зола, угольная пыль, силикаты магния, удобрения или же их смеси. Предпочтительно используют высокодисперсные пирогеновые кремниевые кислоты, ряд которых поставляется на рынок, 60 в частности продукт под товарным знаком Aerosil® фирмы Degussa AG. Эти субстанции уменьшают натяжение нитей и одновременно снижают клейкость продуктов, обусловленную пластифицирующим действием катионных поверхностно-активных веществ (см. сравнение примера 1 с примером 3).

В качестве агентов первичного сшивания, используемых в количестве 0,05-1,0 мас. %, предпочтительно в пределах 0,1-0,5 мас.% в пересчете на собственно мономер или мономерную смесь компонента, могут применяться соединения с по крайней мере двумя встраиваемыми в полимерную структуру группами. В качестве таких агентов сшивания приемлемы среди прочих, но не только они, ди-, три- или поливиниловые соединения, как, например, дивинилбензол и дивинилтолуол. Кроме них, могут применяться ди-, три- или полиэфиры ненасыщенных карбоновых кислот, как, например, акриловой кислоты, метакриловой кислоты или малеиновой кислоты с ди-, три- и полиолами, в частности этиленгликоль, триметилполэтан, триметилпропан, глицерин, либо с этоксилированными ди-, три- или полиолами. Из числа других приемлемых агентов первичного сшивания можно назвать, например, алкиленбисакриламиды, такие как N, N'-метилбисакриламид или N,N'-метилбисметакриламид, сложные карбамидовые эфиры, получаемые путем реакции полиизоцианатов с содержащими гидроксильные группы веществами, или простые ди-, три- или полиаллиловые эфиры ди-, три- или полиолов. В качестве агентов первичного сшивания пригодны также аллиловые эфиры ненасыщенных карбоновых кислот, в частности аллилакрилат и аллилметакрилат, равно как и ди-, три- и полиаллиловые эфиры поликарбоновых кислот, такие, например, как диаллилфталаты или диаллиладипат. Кроме вышеуказанных, в качестве агентов первичного сшивания приемлемы ди- либо триаллиламин. Эти агенты первичного сшивания могут применяться также в виде их смесей. Предпочтительно применяют триметилпропантриакрилат, N, N'-метилбисакриламид, этоксилированный триметилпропантриакрилат и триаллиламин или же смеси из вышеназванных соединений.

В качестве компонента 2 набухающей пасты применяют в количестве 0,1-5 мас.%, предпочтительно 0,5-3,0 мас.% в пересчете на общую массу компонента 1 собственно реакционноспособный агент сшивания, который вводят непосредственно перед процессом печатания и интенсивно перемешивают с компонентом 1 до образования гомогенной массы. В качестве указанного реакционноспособного агента сшивания могут применяться соединения с по крайней мере двумя функциональными группами, способными при термическом иницировании через короткий интервал времени вступать в реакцию с карбоксилатными или карбонокислотными функциональными группами. В качестве таких соединений можно назвать, например, ди- и полифункциональные эпоксиды, азиридины, простые полиглицидиловые эфиры и эпифалогидрины, а также смеси из названных веществ. Между функциональными группами агента сшивания можно встроить различную по ее длине полиэтиленгликолевую цепь. Предпочтение отдают простым бисглицидиловым эфирам (поли)этиленгликолей и особенно бисглицидиловым эфирам этиленгликолей, а также смесям указанных соединений. Эти

соединения поставляются на рынок, например, фирмой Nagase Chemicals Ltd. под товарным знаком Denacol.

В качестве реакционноспособных агентов сшивания можно предложить далее водорастворимые полиизоцианаты или водорастворимые полиэфиры полигликолей с карбоновыми кислотами, имеющими низкую температуру кипения, такими, например, как муравьиная кислота или уксусная кислота.

Непригодными для применения в качестве второго компонента являются соединения, в которых сетчатая структура должна строиться путем этерификации или амидирования свободных спиртовых либо аминных функциональных групп, так как эти группы при той продолжительности сушки, которая обычно предусматривается в полиграфической или текстильной промышленности по соображениям экономичности, недостаточно полностью реагируют (см. сравнительный пример 3).

Компоненты I и II незадолго до процесса нанесения (максимум за 48 ч, предпочтительно максимум за 8 ч) загружают совместно в указанных количественных соотношениях и тщательно перемешивают до образования гомогенной смеси. Поскольку в зависимости от температуры и продолжительности хранения может произойти загустение первоначально низковязкой смеси, рекомендуется продолжать работу с этой двухкомпонентной смесью без продолжительного перерыва, как правило, в тот же день. Предпочтительно двухкомпонентная смесь поставляется в комбинированной упаковке. Одна часть (секция 1) этой упаковки содержит предварительно сшитый полимер, тогда как во второй ее части (секция 2) находится точно заданное количество реакционноспособного агента сшивания. Общее количество продукта в комбинированной упаковке формируют, например, таким образом, чтобы смесь можно было перерабатывать в течение одного дня.

Полученная таким путем набухающая паста может наноситься с помощью известных методов на предварительно изготовленные текстильные полотна или нити. Предпочтительно при этом для получения равномерности узора или рисунка применять метод печатания или нанесения на подложку с помощью ракля с использованием соответствующего шаблона, причем подложкой для нанесения пасты могут служить, например, ткани, нетканые материалы, бумага или пленки.

Затем нанесенный таким путем полимер должен быть подвергнут процессу сшивания, который может осуществляться посредством термообработки.

Продолжительность термообработки зависит при этом от:

- используемой температуры и
- реакционной способности выбранного собственно реакционноспособного агента сшивания,

- а также степени нейтрализации полимерно связанных карбоксильных функциональных групп.

Термообработку можно проводить в диапазоне температур от 100 до 200°C, предпочтительно от 150 до 200°C. Во всех случаях температура сшивания должна быть

выше температуры кипения растворителя (например, воды) и ниже температуры усадки ткани, соответственно нетканого материала. По соображениям экономичности для проведения термообработки отводится не более 5 мин.

Нетканые материалы согласно изобретению могут найти самое разное применение.

Так, для сельскохозяйственных целей их можно применять в виде "оросительных" матов (для орошения в теплицах, орошения растений, выращиваемых в открытом грунте и в специальных контейнерах); в целях благоустройства и озеленения их можно применять в виде изготовленных соответствующим образом текстильных изделий (например, для декоративного озеленения подвесными растениями, для создания естественных заграждений, для озеленения крыш зданий и т.п.); как в первом, так и во втором случае маты и текстильные изделия предназначены для аккумуляирования определенных запасов влаги, требующейся растениям.

В швейной промышленности изготовленные согласно изобретению нетканые материалы могут предназначаться для поглощения выделений пота и использоваться, например, при изготовлении стелек для обуви и рабочей одежды.

Заявленная паста может также использоваться для приготовления водонепроницаемого бандажа.

В сфере ритуальных услуг их можно использовать в виде соответствующих текстильных прокладок внутри гроба для поглощения выделяемых телом покойного жидкостей.

Для экспериментальных исследований набухающую пасту с помощью соответствующего шаблона в каждом случае наносили методом печатания на полиэфирное полотно и затем проводили сушку. Во всех экспериментах, за исключением сравнительных примеров 1 и 2 (несшитые полиакрилаты), получали равномерный точечный узор. Для сушки продукты в течение 3 мин подвергали тепловому воздействию ИК-излучателя (изготовитель: фирма Elstein).

Определение технических характеристик
Определение степени набухания и скорости набухания

Для определения степени набухания и скорости набухания образец круглой формы (50,9 см²), вырезанный из текстильного полотна с нанесенным покрытием, помещают в пластмассовый стакан с внутренним диаметром 80,5 мм и высотой 30 мм. На это нетканое полотно накладывают сначала тонкий полиэфирный нетканый материал (толщиной 0,05 мм), а затем придают круглым пуансоном диаметром 80 мм и весом 100 г. Этот пуансон имеет свыше 60 сквозных отверстий, каждое диаметром 2 мм. В процессе измерения наблюдают за высотой расположения верхнего края пуансона. Затем в сосуд добавляют 75 мл полностью обессоленной воды (8 мкСм) и фиксируют высоту подъема верхнего края пуансона соответственно через 1 и 10 мин (двухкратное измерение).

Измерение натяжения нити

Для измерения натяжения нити используют круглый стеклянный стержень

толщиной 6 мм, который при комнатной температуре погружают в продукт на глубину 5 см и по истечении 30 с движением вертикально вверх со скоростью 10 см/с извлекают из продукта. Извлечение стержня прекращают при обрыве нити, измеряя в см длину его хода (трехкратное измерение).

Пример 1

Компонент I получали следующим образом: 2034 г акриловой кислоты, 79,2 г натрового щелока (50%-ного), 4296,6 г воды, 16,2 г триметилпропан-триакрилата и 13,2 г меркаптоэтанола совместно загружают при 30 ° С и введением 13,8 г пероксида водорода (35 мас.%-ного) и 60 г 1 мас.%-ного раствора аскорбиновой кислоты инициируют начало реакции. Температура смеси после этого возрастает в течение 11 мин до 90° С. При этой температуре смесь продолжают перемешивать еще в течение 30 мин. Затем после добавления 62 г 35 мас.%-ного раствора пероксида водорода и 53 г 20 мас.%-ного раствора гидрохлорида гидроксилamina перемешивание продолжают еще в течение одного часа. После охлаждения смеси до 35° С ее нейтрализуют добавлением 2455 г 44 мас.%-ного натрового щелока, причем температура не возрастает выше 40° С. При той же самой температуре примешивают еще 80 г Marlazin KC 30/50 (кватернизованный полигликолевый эфир жирного амина) (фирма Huls AG) и 16 г Aerosil 200 (высокодисперсный диоксид кремния) (фирма Degussa AG). Вязкость продукта, определяемая с помощью аппаратуры Брукфилда, зависит от частоты вращения шпинделя:

шпиндель 4; 1 об/мин: 22700 мПа•с
шпиндель 4; 5 об/мин: 18600 мПа•с
шпиндель 4; 10 об/мин: 16200 мПа•с
натяжение нити: 8 см.

Продукт тщательно перемешивали с 3 мас.%-ным компонентом II, а именно ДГЭЭГ (диглицидиловый эфир этиленгликоля, поставщик Contract Chemicals) и по истечении 30 мин с помощью перфорированного шаблона наносили методом печатания на полиэфирное полотно в количестве 120 г/м, после чего в течение 3 мин подвергали сушке при 190°С. Готовое полотно было на ощупь сухим и при рулонировании не склеивалось.

Степень набухания: через 1 мин: 10 мм; через 10 мин: 11 мм.

Пример 2

Работали аналогично примеру 1, с тем, однако, отличием, что не применяли ни Marlazin KC 30/50, ни Aerosil 200. Водный полимеризационный раствор был несколько более вязким (определение вязкости по Брукфилду):

шпиндель 4; 1 об/мин: 22800 мПа•с
шпиндель 4; 5 об/мин: 19700 мПа•с
шпиндель 4; 10 об/мин: 17900 мПа•с
натяжение нити: 15 см.

Продукт сшивали аналогично примеру 1. Рулонированный нетканый материал слегка склеивался и набухал с более низкой скоростью.

Степень набухания: через 1 мин: 8 мм; через 10 мин: 11 мм.

Пример 3

Процесс полимеризации осуществляли аналогично примеру 1, с тем, однако, отличием, что после добавления натрового

щелока примешивали 80 г Marlazin KC 30/50 (фирма Huls AG, Marl) без введения Aerosil 200.

Вязкость по Брукфилду:

шпindelь 4; 1 об/мин: 22700 мПа•с

шпindelь 4; 5 об/мин: 18600 мПа•с

шпindelь 4; 10 об/мин: 16200 мПа•с

натяжение нити: 12 см.

Продукт с помощью перфорированного шаблона наносили методом печатания на полиэфирное полотно в количестве 120 г/м², после чего в течение 3 мин подвергали сушке при 190°C.

Степень набухания: через 1 мин: 10 мм; через 10 мин: 11 мм.

Высушенное полотно после рулонирования склеивалось.

Пример 4

Процесс полимеризации осуществляли аналогично примеру 1, с тем, однако, отличием, что вместо триметилпропантриакрилата применяли 2,8 г триаллиламина, а полимеризацию начинали при 30°C.

Вязкость по Брукфилду:

шпindelь 3; 5 об/мин: 6200 мПа•с.

Продукт смешивали с 0,5 мас. % Denacol Ex 810 ((диглицидиловый эфир этиленгликоля) товарный знак фирмы Nagase), затем с помощью шаблона наносили методом печатания на полиэфирное полотно в количестве 95 г/м, после чего в течение 3 мин подвергали сушке при 190° С. Таким путем получили сухой на ощупь нетканый материал, который даже после рулонирования не склеивался.

Степень набухания: через 1 мин: 8 мм; через 10 мин: 9 мм.

Пример 5

339 г акриловой кислоты, 368,25 г натрового щелока (50 мас.%-ного), 762 г воды, 0,5 г триметилпропан-1530-триакрилата (Craynor 435 фирмы Cray Vally), 6,0 г меркаптоэтанола совместно загружают при 30° С и добавлением 2,18 г пероксида водорода (35%-ного) и 10 г 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты инициируют начало реакции. После этого температура повышается в течение 12 мин до 82 °С. При этой температуре продолжают перемешивать еще в течение 30 мин. Затем после добавления 6,2 г 35%-ного раствора пероксида водорода и 5 г 20 мас.%-ного раствора гидрохлорида гидроксиламина перемешивание продолжают еще в течение одного часа. Затем добавляют 5 г Marlazin UC 30/50 (фирма Huls AG) и 1 г Aerosil 200 и смесь в процессе охлаждения до 40 ° С продолжают тщательно перемешивать.

Вязкость:

шпindelь 4; 1 об/мин: 40000 мПа•с

шпindelь 4; 5 об/мин: 29000 мПа•с

шпindelь 4; 10 об/мин: 22000 мПа•с

натяжение нити: 7 см.

Продукт смешивали с 5 мас.% Denacol Ex 830 (диглицидиловый эфир полиэтиленгликоля 400, фирмы Nagase, Япония) и по истечении 1 ч с помощью перфорированного шаблона наносили методом печатания на полиэфирное полотно в количестве 150 г/м², после чего в течение 3 мин подвергали сушке при 190°C. Готовое

полотно было на ощупь сухим и при рулонировании не склеивалось.

Степень набухания: через 1 мин: 8 мм; через 10 мин: 11 мм.

5 Сравнительный пример 1 (несшитый полиакрилат высокой вязкости): согласно EP 188091

10 Процесс полимеризации осуществляли аналогично примеру 1 с двумя отличиями: работали без использования триметилпропантриакрилата или какого-либо другого реакционноспособного агента сшивания и одновременно снижали количество меркаптоэтанола до 3 г.

Вязкость по Брукфилду:

шпindelь 4; 1 об/мин: 24000 мПа•с

15 шпindelь 4; 5 об/мин: 23500 мПа•с

шпindelь 4; 10 об/мин: 23400 мПа•с

натяжение нити: 80 см.

20 При нанесении продукта на полотно с помощью перфорированного шаблона из-за высокого натяжения нити не удавалось получить равномерного узора.

Сравнительный пример 2 (несшитый полиакрилат низкой вязкости): согласно EP 307474

25 Процесс полимеризации осуществляли аналогично примеру 1 с двумя отличиями: работали без использования триметилпропантриакрилата или какого-либо другого реакционноспособного агента сшивания, а количество меркаптоэтанола удваивали, доводя до 26,1 г, и полимеризацию начинали при температуре 30°C.

Вязкость по Брукфилду:

шпindelь 1; 5 об/мин: 620 мПа•с

натяжение нити: 5 см.

35 При нанесении этого продукта с помощью такого же перфорированного шаблона, что и в сравнительном примере 4, не удавалось получить точечного узора. Нанесенный продукт расплывался, образуя тонкий слой. После сушки при 190°C полотно было настолько жестким и объемным, что его практически невозможно было рулонировать для хранения или дальнейшей обработки.

40 Сравнительный пример 3 (подтверждение непригодности диолов в качестве реакционноспособных агентов сшивания)

45 100 г продукта из примера 1 смешивали не с бисглицидиловым эфиром этиленгликоля, а с 3 г этиленгликоля и с помощью перфорированного шаблона наносили методом печатания в количестве 118 г/м². Полотно с нанесенным покрытием сушили в течение 3 мин при 190°C.

50 Степень набухания: 0 мм через 1 мин и 0 мм через 10 мин.

Формула изобретения:

55 1. Пригодная для печатания, состоящая из двух компонентов набухающая паста на основе суперабсорбента, отличающаяся тем, что компонент I содержит а) водную, предварительно сшитую поли(мет)акриловую кислоту, и/или б) водную, предварительно сшитую поли (мет)акриловую кислоту, представленную в определенных случаях в виде соли, предпочтительно в виде калиевой, натриевой либо аммониевой соли, и/или в) сополимер из по крайней мере 50 мол. % водной, предварительной сшитой поли(мет)акриловой кислоты с акриламидом, а компонент II содержит в качестве

реакционноспособного агента сшивания по крайней мере ди- либо полифункциональный эпексид, и/или азиридин, и/или простой полиглицидный эфир, и/или полифункциональный изоцианат, и/или полиэфир многоатомных спиртов с низкокипящими карбоновыми кислотами, и/или эпихлоргидрин либо сам является таким сшивающим агентом.

2. Набухающая паста по п. 1, отличающаяся тем, что компонент I предварительно сшит 0,05-1 мас. %, предпочтительно 0,1-0,5 мас. % агента первичного сшивания в пересчете на количество мономера компонента I.

3. Набухающая паста по п. 1 или 2, отличающаяся тем, что компонент I дополнительно содержит в своем составе катионное поверхностно-активное вещество.

4. Набухающая паста по любому из пп. 1-3, отличающаяся тем, что компонент 1 дополнительно содержит в своем составе неорганическое антиадгезивное средство.

5. Набухающая паста по любому из пп. 1, 2 или 3, отличающаяся тем, что компонент 1 дополнительно содержит в своем составе органическое антиадгезивное средство.

6. Набухающая паста по п. 1, отличающаяся тем, что компонент 1 предварительно сшит триметилпропантриакрилатом, и/или N, N' - метилбисакриламидом, и/или триалкиламином, и/или этоксилированным триметилпропантриакрилатом.

7. Набухающая паста по п. 1, отличающаяся тем, что она содержит 95-99,9 мас. % компонента I и 0,1-5 мас. % компонента II соответственно в пересчете на общую массу смеси компонентов I и II.

8. Набухающая паста по п. 1,

отличающаяся тем, что компонент II содержит в качестве реакционноспособного агента сшивания по крайней мере (поли)этиленгликоль с двумя эпексидными функциональными группами либо сам является таким сшивающим агентом.

9. Набухающая паста по п. 8, отличающаяся тем, что компонент II содержит в качестве реакционноспособного агента сшивания бисглицидиловый эфир этиленгликоля и/или бисглицидиловый эфир (поли)этиленгликоля либо сам является таким сшивающим агентом.

10. Набухающая паста в форме двухкомпонентной упаковки, состоящая из раздельно расфасованных компонентов I и II по любому из пп. 1-9, причем компонент II представляет собой реакционноспособный агент сшивания в количестве 0,1-5,0 мас. % в пересчете на количество компонента I.

11. Водонепроницаемый бандаж, изготавливаемый с применением набухающей пасты по любому из пп. 1-10.

12. Пригодная к печатанию набухания паста на основе суперабсорбента, получаемая гомогенным смешением компонента I, содержащего а) водную, предварительно сшитую поли(мет)акриловую кислоту, и/или б) водную, предварительно сшитую поли(мет)акриловую кислоту, представленную в определенных случаях в виде соли, предпочтительно в виде калиевой, натриевой либо аммониевой соли, и/или в) сополимер из по крайней мере 50 мол. % водной, предварительно сшитой поли(мет)акриловой кислоты с акриламидом, и компонента II, содержащего реакционноспособный агент сшивания либо являющегося таковым.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60