

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245748 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436705**

(22) Data zgłoszenia: **2021.01.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.07.25 BUP 30/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.10.07 WUP 41/2024**

(51) MKP:

B01J 20/26 (2006.01)

C08F 6/14 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
DOROTA BABILAS, Żory, PL
PIOTR DYDO, Ornontowice, PL
MAŁGORZATA MILEWSKA, Gliwice, PL
ANDRZEJ MILEWSKI, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania superabsorbentów polimerowych

PL 245748 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania superabsorbentów polimerowych, mający zastosowanie w materiałach higienicznych jako sorpcyjnych wkład chłonny w wypełnieniach jednorazowego użytku do pieluch i podpasek, mat chłonnych, wkładów do trumien.

Z doniesień literaturowych niepatentowej i patentowej znane jest zastosowanie alkalicznej hydrolizy wraz z sieciowaniem poli((met)akrylanu metylu) w rozpuszczalnikach glikolowych i ich alkoholach do otrzymywania usieciowanych materiałów chłonnych czy sorbentów polimerowych [Materials (Basel). 2017, (7), 755, PL 229699, PL 231448, P.426193].

W metodach tych stosuje się zawiesinę wodorotlenku potasu w rozpuszczalniku reakcyjnym, wraz z dimetylosulfotlenkiem, oraz zastosowanie nadmiarów rozpuszczalnika do stabilizacji suspensji wodorotlenku potasu w mieszaninie reakcyjnej. Niedogodnością powyższych rozwiązań jest znaczna lepkość mieszaniny reakcyjnej, trudność w stabilności i odtwarzalnym wymieszaniu reagentów oraz utrzymaniu *quasi*-jednorodnej zawiesiny wodorotlenku i wytrącającego się produktu reakcji w makroskalowych warunkach przemysłowych.

Otrzymany usieciowany produkt jest trudny do wydobycia z reaktora syntezowego, co wymusza wprowadzenie dodatkowego rozpuszczalnika, umożliwiającego częściowe spęcznienie produktu i wstępne jego skruszenie przez zastosowanie ścinania bloku polimerowego przy użyciu odpowiednich łopat mieszadła mechanicznego. Ponadto produkt reakcji po oczyszczeniu, należy dodatkowo skruszyć, zmielić i przesiać nadając mu ostateczną formę użytkową.

Reakcję alkalicznej hydrolizy wraz z sieciowaniem poli((met)akrylanu metylu) przeprowadza się w obecności suspensyjnej zawiesiny silnej zasady, zazwyczaj wodorotlenku potasu, w rozpuszczalnikach z grupy glikolów, w których to rozpuszczony zostaje czynnik sieciujący, który stanowi ułamek molarowy równoważnika grup ulegających hydrolizie, zatem udział czynnika sieciującego nie przekracza jedności (tj. stosunku 1:1 czynnika sieciującego względem grup zdolnych do alkalicznej hydrolizy i sieciowania), gdyż zastosowanie większego udziału czynnika sieciującego nie wpływa na zmianę stopnia sieciowania polimeru. Jednocześnie reakcje alkalicznej hydrolizy i sieciowania zachodzą równolegle w układzie antagonistycznym względem siebie. Tym samym, typowe wskaźniki reakcji hydrolizy i sieciowania takie jak: stopień hydrolizy grup, stopień sieciowania polimeru czy stopień niezhydrolizowanych grup w polimerze ulegną podziałowi względem siebie, mimo zastosowania stosunku molowego równego 1:1 (względem czynnika sieciującego i grup zdolnych do alkalicznej hydrolizy i sieciowania w polimerze). Dwukrotne zwiększenie stosunku czynnika sieciującego 2:1 mol/mol w tym układzie reakcyjnym, nie wpływa znacząco na zmianę ww. wskaźników. Nie otrzymuje się polimeru całkowicie zhydrolizowanego, ani nie otrzymuje się gęsto usieciowanego materiału polimerowego. Pięciokrotne zwiększenie udziału czynnika sieciującego względem grup zdolnych do alkalicznej hydrolizy i sieciowania (tj. stosunek 5:1) nie wpływa na znaczne usieciowanie produktu, lecz umożliwia rozdział układu reakcyjnego na dwie fazy, tym samym, w wyniku zachodzących reakcji, otrzymano nieznacznie usieciowany produkt reakcji o wysokim stopniu pęcznienia nawet powyżej 30x w postaci suspensyjnego proszku. W rezultacie uzyskano wskaźniki o wartościach przeciwnych niż oczekiwane.

Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie nowego sposobu otrzymywania superabsorbentów polimerowych w postaci suspensyjnego proszku.

Sposób otrzymywania superabsorbentów polimerowych polega na tym, że produkt reakcji otrzymuje się w układzie emulsyjnym przez intensywne mieszanie od 60 rpm do 120 rpm, korzystnie w 110 rpm fazy rozproszonej z fazą ciągłą, w temperaturze od 90 do 135°C, korzystnie 125°C, proces prowadzi się w czasie do 3 godzin do momentu wytrącenia suspensyjnego proszku, następnie wprowadza się od 30% do 60% obj. niskolotnego alkoholu od C1 do C4, korzystnie 45% obj. etanolu i sączy, otrzymaną mieszaninę preakcyjną suszy się pod obniżonym ciśnieniem od 220 mbar do 80 mbar, korzystnie 100 mbar w temperaturze pokojowej, otrzymany suspensyjny proszek przemywa się trzykrotnie do ośmiokrotnie, korzystnie pięciokrotnie, każdorazowo dwukrotną względem wydzielonej objętości suspensyjnego proszku, objętością niskolotnego alkoholu od C1 do C4, korzystnie etanolu, suszy do stałej masy pod obniżonym ciśnieniem od 250 mbar do 80 mbar, korzystnie 100 mbar w temperaturze pokojowej.

Korzystnie w sposobie otrzymywania superabsorbentów według wynalazku fazę rozproszoną stanowi roztwór poli((met)akrylanu metylu) w ilości od 10% wag. do 50% wag., korzystnie 25% wag. polimeru w rozpuszczalnikach z grupy glikolów.

Korzystnie w sposobie otrzymywania superabsorbentów według wynalazku jako rozpuszczalnik z grupy glikolów stosuje się pochodne eterów glikoli etylenowych di- lub mono- podstawionych takich jak: dieter glikolu dietylenowego, dieter glikolu dimetylenowego, dieter glikolu butylowego, korzystnie dieter etylowy glikolu etylenowego.

Korzystnie w sposobie otrzymywania superabsorbentów według wynalazku fazę ciągłą stanowi oligoolowy czynnik sieciujący o stężeniu masowym od 30% do 60%, korzystnie 48% względem całej mieszaniny, zawierający rozpuszczoną w nim zasadę od 50% wag. do 10% wag., korzystnie 37% wag. wodorotlenku potasu.

Korzystnie w sposobie otrzymywania superabsorbentów według wynalazku jako oligoolowy czynnik sieciujący stosuje się dietanoloaminę, trietanoloaminę, glikol etylenowy, diglikol etylenowy, triglikol etylenowy, glicerynę, oligoglicerole, korzystnie dietanoloaminę.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość otrzymania superabsorbentów polimerowych bezpośrednio w postaci suspensyjnego proszku, tym samym, oczyszczanie i otrzymywanie jest mniej skomplikowane w porównaniu do obecnie stosowanych metod. Ponadto ograniczenie zastosowania dodatkowych rozpuszczalników i mniejszej ilości odpadów poprodukcyjnych. Zastosowanie roztworu polimeru umożliwi wykorzystanie odpadowych tworzyw akrylowych, a odpowiedni dobór czynnika sieciującego zapewnia kompostowany charakter otrzymanych produktów.

W reakcji hydrolizy i sieciowania poli((met)akrylanu metylu), możliwe jest otrzymanie superabsorbentów polimerowych w postaci suspensyjnego proszku i ich zastosowanie jako materiału specjalnego przeznaczenia o wysokim stopniu pęcznienia jako produkt higieny osobistej. W sposobie według wynalazku, otrzymuje się produkt o zbliżonej wielkości ziaren, łatwy do wydzielenia z mieszaniny poreakcyjnej oraz oczyszczenia. Stanowi to istotną przewagę nad dotychczas otrzymywanymi materiałami sorpcyjnymi w masie reakcyjnej, którym sproszkowaną postać nadawano przez dodatkowe kruszenie, mielenie i rozsiewanie kruszywa, aż do otrzymania produktu o odpowiedniej ziarnistości.

Sposób według wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Do kolby okrągłodennej o obj. 100 cm³ umieszczonej na mieszadle magnetycznym z grzaniem wprowadza się 5 g polimetakrylanu metylu (120 000 Da), który rozpuszcza się w 15 cm³ dieteru glikolu dietylenowego w temperaturze 95°C, mieszając z 60 rpm. Po rozpuszczeniu polimeru (ca. 1,5 h), roztwór podgrzewa się do temperatury 135°C ciągle mieszając przy 120 rpm, następnie wprowadza się mieszaninę 6,9 g zmielonego wodorotlenku potasu z 25 cm³ dietanoloaminy do roztworu polimetakrylanu metylu) ciągle mieszając z 110 rpm. Wymieszanie obu roztworów skutkuje obniżeniem temperatury mieszaniny reakcyjnej do pożądanej temperatury reakcji równej 125°C. Temperaturę 125°C należy utrzymać przez 3 godziny, aż do wytrącenia się suspensyjnego proszku produktu. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury od 10 do 25°C, korzystnie 20°C, po czym wprowadza 25 cm³ etanolu i sączy. Oddzielony suspensyjny proszek przemywa się pięciokrotnie 10 cm³ zimnego etanolu, suszy pod obniżonym ciśnieniem od 220 do 80 mbar, korzystnie 100 mbar w temperaturze pokojowej. Wydajność 98%, stopień hydrolizy 62%, stopień pęcznienia 31,6x.

Przykład 2

Procedura postępowania zgodna jak w przykładzie 1, lecz jako oligoolowy czynnik sieciujący zastosowano 7,8 g zmielonego wodorotlenku potasu, który rozpuszczono w 20 cm³ glicerolu. Otrzymano produkt w postaci suspensyjnego proszku z wydajnością 51%, stopień hydrolizy 62%, stopień pęcznienia 33x.

Przykład 3

Procedura postępowania zgodna jak w przykładzie 1, lecz jako oligoolowy czynnik sieciujący zastosowano 7,0 g zmielonego wodorotlenku potasu, który rozpuszczono w 22 cm³ trietanoloaminy. Otrzymano produkt w postaci suspensyjnego proszku z wydajnością 82%, stopień hydrolizy 66%, stopień pęcznienia 28x.

Przykład 4

Procedura postępowania zgodna jak w przykładzie 1, lecz jako rozpuszczalnik z grupy glikolów zastosowano 18 cm³ dieteru glikolu butylowego. Otrzymano produkt w postaci suspensyjnego proszku z wydajnością 43%, stopień hydrolizy 58%, stopień pęcznienia 14x.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania superabsorbentów polimerowych, **znamienny tym**, że produkt reakcji otrzymuje się w układzie emulsyjnym przez intensywne mieszanie od 60 rpm do 120 rpm, korzystnie w 110 rpm fazy rozproszonej z fazą ciągłą, w temperaturze od 90 do 135°C, korzystnie 125°C, proces prowadzi się w czasie do 3 godzin do momentu wytrącenia suspensyjnego proszku, następnie wprowadza się od 30% do 60% obj. niskolotnego alkoholu od C1 do C4, korzystnie 45% obj. etanolu i sączy, otrzymaną mieszaninę poreakcyjną suszy się pod obniżonym ciśnieniem od 220 mbar do 80 mbar, korzystnie 100 mbar w temperaturze pokojowej, otrzymany suspensyjny proszek przemywa się trzykrotnie do ośmiokrotnie, korzystnie pięciokrotnie, każdorazowo dwukrotną względem wydzielonej objętości suspensyjnego proszku, objętością niskolotnego alkoholu od C1 do C4, korzystnie etanolu, suszy do stałej masy pod obniżonym ciśnieniem od 250 mbar do 80 mbar, korzystnie 100 mbar w temperaturze pokojowej.
2. Sposób otrzymywania superabsorbentów według zastrz. 1, **znamienny tym**, że fazę rozproszoną stanowi roztwór poli((met)akrylanu metylu) w ilości od 10% wag. do 50% wag., korzystnie 25% wag. polimeru w rozpuszczalnikach z grupy glimów.
3. Sposób otrzymywania superabsorbentów według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik z grupy glimów stosuje się pochodne eterów glikoli etylenowych di- lub mono- podstawionych takich jak: dieter glikolu dietylenowego, dieter glikolu dimetylenowego, dieter glikolu butylowego, korzystnie dieter etylowy glikolu etylenowego.
4. Sposób otrzymywania superabsorbentów według zastrz. 1, **znamienny tym**, że fazę ciągłą stanowi oligoolowy czynnik sieciujący o stężeniu masowym od 30% do 60%, korzystnie 48% względem całej mieszaniny, zawierający rozpuszczoną w nim zasadę od 50% wag. do 10% wag., korzystnie 37% wag. wodorotlenku potasu.
5. Sposób otrzymywania superabsorbentów według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako oligoolowy czynnik sieciujący stosuje się dietanoloaminę, trietanoloaminę, glikol etylenowy, diglikol etylenowy, triglikol etylenowy, glicerynę, oligoglicerole, korzystnie dietanoloaminę.