

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

1561-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **18. 11. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.11.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19543366**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 11. 98**
(Věstník č. 11/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/05073**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/18889**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J	20/26
C 08 F	220/04
C 08 F	220/58
C 08 L	33/02
C 08 L	33/26
A 61 L	15/60

(71) Přihlášovatel:

**STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG, Krefeld,
DE;**

(72) Původce:

**Breitbart Ludger, Oberhausen, DE;
Dahmen Kurt, Mönchengladbach, DE;
Houben Jochen, Kempen, DE;
Küster Erich, Krefeld, DE;**

(74) Zástupce:

**Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;**

obalech pro potraviny, v zemědělství u rostlinných výtažků, v izolacích kabelů, v absorčních plošných útvarech z papíru, vodou rozpustných polymerech a termoplastických hmotách a pěnách a rovněž jako nosiče činných látek s úkolem časově zpožděného uvolnění do okolí.

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Zesíťovaný polymer absorbující vodné
tekutiny, způsob jeho výroby a použití
a zesíťovací prostředek a jeho použití**

(57) Anotace:

Zesíťovaný polymer absorbující vodné tekutiny, vytvořený z monomerů, nesoucích částečně neutralizované, monoethylenové, nenasyčené kyselé skupiny, případně z dalších kopolymerovatelných monomerů a případně polymerů vhodných jako roubovací základ. Za použití zesíťovacích prostředků z vícenásobně nenasyčených aminoalkoholů. Způsob výroby zesíťovaného polymeru spočívá v tom, že se použitím zesíťovacích prostředků z vícenásobně nenasyčených aminoalkoholů a případně dalších zesíťovacích prostředků za přídavku látky tvořící radikály, polymerací roztoku nebo suspenze polymerizuje vodný roztok nenasyčených, částečně neutralizovaných monomerů nesoucích kyselé skupiny na hydrogel, rozmělní se, suší se mele se a prosévá se. Uvedené polymery se používají například v hygienických výrobcích, jako jsou pleny pro malé děti, ve výrobcích pro dospělé, v dámských vložkách, v hojících náplastech, v

CZ 1561-98 A3

20.05.98

Zesíťovaný polymer absorbující vodnaté^e tekutiny, způsob jeho výroby a použití a zesíťovací prostředek a jeho použití

Oblast techniky

Vynález se týká superabsorbujících polymerů pro vodnaté tekutiny, způsobu jejich výroby a jejich použití. Polymery na bázi monomerů obsahujících karboxylové skupiny se obdrží zesíťováním na bázi nenasycených aminoalkoholů, které jsou s ohledem na svou strukturu aktivní při radikálovém předzesíťování jakož také při tepelném dodatečném zesíťování. Zesíťované superabsorbující polymery vykazují vynikající vlastnosti.

Dosavadní stav techniky

Superabsorbující polymery jsou vodou neředitelné, zesíťované polymery, které jsou schopny bobtnáním a za vzniku hydrogelů přijmout velké množství vodných tekutin, například tělesných tekutin, jako moč nebo krev a za stanoveného tlaku absorbované množství tekutin opět uvolnit. Těmito charakteristickými absorpčními vlastnostmi nalézají polymery hlavní použití při zapracování do sanitárních výrobků, například v dětských plenkách, dámských vložkách a v oblasti rostlinných výtažků.

U komerčně používaných superabsorbujících polymerů se v podstatě jedná o zesíťované polyakrylové kyseliny nebo zesíťované roubované kopolymery škrobové/akrylové kyseliny, u nichž jsou karboxylové skupiny částečně neutralizované sodnými nebo draselnými iony.

Výroba superabsorbujících polymerů se převážně provádí polymerizací vodnými roztoky směsí z částečně neutralizovaných akrylových kyselin a zesíťovacího prostředku do polymerového gelu, který se po mechanickém rozmělnění suší a mele na stanovenou zrnitost. Alternativně se může také získat inverzní polymerizací suspenze polymerový prášek, přičemž se fáze monomerů v olejové fázi, která sestává například z cyklohexanu, suspenduje se pomocnými prostředky a následně se polymerizuje.

Superabsorbéry se mohou v profilu svých vlastností zlepšit dodatečným povrchovým zesíťením, zejména také v příjmu tekutiny za tlaku, poněvadž se potlačí známý fenomén "gel blocking", při kterém se bobtnavé částice polymeru navzájem slepí a zabraňují dalšímu přijetí a rozdělení tekutiny. Během dodatečného zesíťování se karboxylové skupiny polymerových molekul zesíťují zesíťovacími prostředky za zvýšené teploty na povrchu superabsorpčních částic. Jako zesíťovací prostředek se používají mezi jinými vícemocné kovové soli, glycidylové sloučeniny, polyoly, polyepoxidy, polyaminy, alkylenuhličitany a polyethylenglykoly. Krok zesíťování může také nastat vícenásobně.

Z hlediska dalšího technického vývoje superabsorbujících polymerů se profil požadavků na tyto produkty s léty značně změnil. Během vývoje superabsorbérů stála nejprve v popředí velmi vysoká bobtnatelnost při kontaktu s tekutinou, později se ukázalo, že nezávisí jen na množství absorbované tekutiny, nýbrž také na pevnosti bobtnatelného gelu. Musí se usilovat o výhodný poměr retence a vydatností gelu, tím může v případě použití nastat přijetí tekutiny také při existujícím tlaku. Tato specifická absorpční vlastnost je v EP 339 461 označována jako přijetí za tlaku. Způsob měření přijetí tekutiny za tlaku (AUL) se provádí při různě vysokém působení tlakem. Z hlediska zvýšených požadavků na

20.05.99

superabsorbér se ukázalo, že dosavadní zkušební zatížení 21 g/cm² však neměří požadovaný standard vlastností, který je požadován pro výrobky, případně plenkové konstrukce s vysokým množstvím superabsorbéru. Proto se dnes měří z hlediska použití působení tlakem také při 42 a/cm² a při 49 g/cm².

Vedle vysoké hladiny retence a přijetí tekutiny za tlaku musí superabsorbéry obsahovat malé množství rozpustných podílů, které vznikají nedokonalým zesíťováním během polymerace a v případě použití se ne zcela zachytí v tělese polymeru. To následně vede ke snížení schopnosti superabsorbéru k přijetí a rozdělení tekutiny. Jako hraniční hodnota pro málo rozpustné podíly se například v US Re. 32,649 uvádí 7,5 % po 1 hodině a 17 % po 16 hodinách.

Dalším důležitým parametrem vlastností je permeabilita bobtnatelného superabsorbéru pro vodné tekutiny. Čím vyšší je propustnost bobtnatelného superabsorbéru pro vodné tekutiny, tím méně může vzniknout tak zvaných blokačních vrstev, které zablokují další dopravu tekutiny. Způsob stanovení permeability je popsán v EP 640 330 A1 (strana 19 až 21) jako "Gel Layer Permeability Test" (GLP).

Optimalizace užitečných vlastností superabsorbujícího polymeru se provádí v současnosti především variací typu a množství zesíťovacího prostředku, hodnotou pH během polymerizace a následným zpracováním částic polymeru ve smyslu převrstvení a/nebo povrchového zesíťování.

V US Re 32,649 se dosahuje zlepšená stabilita gelu při nízké rozpustných podílech kyselou polymerizací. Tento způsob výroby má podstatné nedostatky. Za prvé je na základě nízké koncentrace usazeniny a ohřevu polymerového gelu po dobu více hodin z hlediska prostoru a času nevhodně nízký výtěžek. Za

20.05.98

druhé je dodatečná neutralizace pevného polymerového gelu technicky velmi časově nákladná a neprovádí se v takové kvalitě, jako může být neutralizace ve výchozím roztoku. Dodatečně neutralizované polymerové gely nejsou zpravidla rovnoměrně neutralizovány a často se na základě nestejnomyšerného rozdělení alkalie zabarvují. Měsledkem nestejnomyšerné neutralizace mohou také vzniknout silné výkyvy kvality uvnitř produktu. Z množství možných zesíťovacích prostředků se uvádí diester a polyester mono- nebo polykarboxylové kyseliny s přednostně polyoly, bisakrylamidy, di- nebo trialkylaminy a zvláště přednostně N,N-methylenbisakrylamid, trimethylolpropantriakrylat a trialkylamin.

Úkolem WO 94/09043 je připravit nové superabsorbující polymery se zvýšenou možností přijetí vodnatých tekutin také za působení tlaku. Jako řešení tohoto úkolu popisuje dvojnásobně zesíťovaný superabsorbér, jehož výroba v prvním stupni spočívá v zesíťování během polymerizace methylenbisakrylamidem, kyselinou bis(akrylamido)octovou, alylakrylanem, alylmethakrylanem, estery, případně amidy s vinylovými a alylvými koncovými stabilními skupinami nebo trimethylolpropantriakrylanem a ve druhém stupni se vznikající částice polymeru na povrchu převrství zesíťovacím prostředkem a potom se zesíťují.

WO 93/21237 popisuje superabsorbující polymery, které jsou zesíťovány nenasyčenými estery polyalkylglykolů a které dosahují následným ohřevem zlepšení vlastností vzhledem k retenci a přijetí tekutiny za nízkého tlaku 21 g/cm² na 25 g/g. Přednostním zesíťovacím prostředkem je trimethylolpropantriakrylan, přičemž počet EO-jednotek na řetězec polyglykolu může ležet mezi 2 a 8. Podle provedení v tomto spise vede použití ethoxylovaného trimethylolpropantriakrylanu k podstatně horším vlastnostem

20.05.98

takto zesíťovaného superabsorbéru.

WO 95/02002 popisuje práškové, vodou bobtnatelné, zesíťované polymery s vysokou kapacitou přijetí vodnatých tekutin, zejména tělesných tekutin při zátěži, které jsou vytvořeny z alespoň 50 % mol. neutralizovaných monomery obsahující skupiny kyselin, případně kopolymerizovatelné monomery, zesíťovací prostředek a případně vodou ředitelné polymery. Výroba polymerů se provádí přidáním k monomerům oxidu uhličitého jako nadouvadla a následnou polymerací, sušením a dodatečným zesíťováním zesíťovacím prostředkem. Přednostní zlepšení rychlosti absorpce se dosáhne přidavkem oxidu uhličitého.

Podstata vynálezu

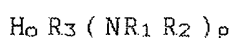
Úkolem vynálezu je navrhnout zesíťovací prostředek nového typu a tím zesíťované polymery a rovněž způsob jejich výroby, které jsou vhodné jako superabsorbéry k použití v plenkových konstrukcích nebo u jiných technických použití. Proto úkol spočívá v přípravě nových zesíťovaných struktur superabsorbérů, jejichž vlastnosti odpovídají z hlediska praxe relevantním požadavkům na retenci, absorpci při tlaku 49 g/cm² a permeabilitě GLP bobtnatelného absorbčního gelu pro vodnaté tekutiny.

Tento úkol se vyřeší použitím zesíťovacích prostředků, které jsou charakterizovány tím, že se reakcí glycidových sloučenin s nenasycenými aminy, například allylaminem za otevření epoxidového prstence vytváří hydroxyskupiny, které zajišťují připojenou ethoxylaci. Jsou možné také jiné reakční cesty k výrobě zesíťovacího prostředku podle vynálezu, například reakce aminů s nenasycenými glycidovými sloučeninami,

20.05.98

například (meta)allylglycidetery nebo glycidyl(meta)akrylany. Podle různých reakčních možností k výrobě této zesíťovací struktury lze zesíťovací prostředek popsat následujícími obecnými vzorci I až IV:

Obečný vzorec I pro reakční produkty z (meta)allylaminů, monoglycidylových sloučenin a alkylenoxidů:



R_1, R_2 : $CHR=CH-CH_2, H$ pro $o=0$ je $p=2$

R : H, CH_3 pro $o=0$ je $p=1$

R_3 : $R_a - C(H)_c (R_6) - CH_2$

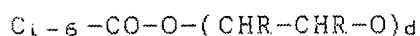
R_a : monovalent pro $c=0$: H

divalent pro $c=1$: CH_2

OCH_2

$C_{1-6}-O-(CHR-CHR-O)_d$ $d=1$ až 45 ,

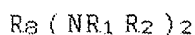
s pravidlem, že alespoň dva zbytky znamenají $R_1, R_2 CHR=CH-CH_2$



R_6 : $R_7 H$

R_7 : $O, O(CHR-CHR-O)_n$ n : 1 až 45

Obečný vzorec II pro reakční produkty z (meta)allylaminů, di-, tri- nebo tetraglycidyl sloučenin a alkylenoxidů:



R_1, R_2 : $CHR=CH-CH_2, H$

R : H, CH_3

R_8 : $CH_2 - CH(R_6) - CH_2 - O - R_4 - CH_2 - CH(R_6) - CH_2$

R_4 : $(CHR-CHR-O)_m$,

$m=1$ až 45

20.05.98

$C_1 - C_6 - O,$

$R_5 (O - R_3 - NR_1 R_2)_r - O$

$r=0$: při použití diglycid sloučenin

$r=1$: při použití triglycid sloučenin

$r=2$: při použití tetraglycid sloučenin

R_5 : alkylenový zbytek z polyolu, eventuálně s jednou nebo dvěma funkčními skupinami OH, které mohou být zreagovány až se 45 moly alkylenoxidu.

R_3 : $CH_2 - CH(R_6) - CH_2$

R_6 : $R_7 H$

R_7 : $O, O(CHR - CHR - O)_n$

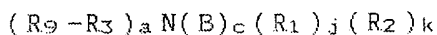
n : 1 až 45,

s pravidlem, že alespoň dva zbytky znamenají $R_1, R_2 CHR = CH - CH_2$

Obecný	vorec	III	pro	reakční	produkty	z
(meta)alylaminů	nebo	nasycených	primárních	aminů		s
(meta)akrylglycidestery	a/nebo	(meta)alylglycidethery				a

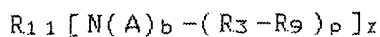
20.05.98

alkylenoxidy:



- B: C₁-C₆-alkyl pro c=0 platí:
- R₉: CHR=CH-CH₂-O. pro a=1 jsou j=1 a k=1
 CH₂=CR-CO-O pro a=2 jsou j=1 a k=0
 pro a=3 jsou j a k=0
- R₁, R₂: CHR=CH-CH₂, H
 R: H, CH₃
- R₃: CH₂-CH(R₆)-CH₂ pro c=1 platí:
 R₆: R₇H pro a=1 jsou j=1 a k=0
 R₇: O, O(CHR-CHR-O)_n a=2 jsou j a k=0
 n: 1 až 45

Obecný vzorec IV pro reakční produkty z di- a polyaminů s (meta)alylglycidethery a/nebo (meta)akrylglycidestery a alkylenoxidy:



- pro b=1 je p=1
 pro b=0 je p=2
 z=2, 3, 4

- A: H, C₁-C₆-alkyl
- R₃: CH₂-CH(R₆)-CH₂
 R₆: R₇H
 R₇: O, O(CHR-CHR-O)_n n: 1 až 45
 R: H, CH₃

- R₉: CHR=CH-CH₂-O,
 CH₂=CR-CO-O

- R₁₁: di-, tri- nebo tetravalentní alkylenové zbytky z aminokomponent (smíchané nebo jednotlivé alifatické, cykloalifatické, aromatické, heterocyklické)

20.05.98

- 8 -

Jako vhodné reakční komponenty k výrobě nenasyceného aminoalkoholového zesíťovacího prostředku podle vynálezu se například uvádí:

Aminokomponenty:

Jako vhodné aminokomponenty pro reakci s glycidovými sloučeninami podle vzorců I až IV se používají jak alifatické tak i aromatické, heterocyklické a cykloalifatické sloučeniny, například metalylamin, alylamin, alkyl(meta)alylaminy, jako například methylalylamin, methylmetalylamin, ethylmetalylamin a ethylalylamin, methyl-, ethyl-, propyl- a butylamin, dialylamin, dimethylalylamin, anilin, ethylendiamin, diethylentriamin, hexamethylendiamin, trimethylhexamethylendiamin, neopentandiamin, 1,2-propylen-diamin, 4,7-dioxadekan-1,10-diamin, 4,9-dioxadodekan-1,12-diamin, polyeterdiaminy, polyalkylenglykoldiaminy, 3-amino-1-methylaminopropan, bis(3-aminopropyl)methylamin, isoforondiamin, 4,4'-diaminodicyklohexylmetan, 1-(2-aminoethyl)piperazin, o-, m- nebo p-fenyldiamin, 4,4'-diaminodifenylmetan, 1,4-diamino- antrachinon, 2,4,6-triamino-1,3,5-triacin a jejich směsi.

Glycidové sloučeniny:

Glycidové sloučeniny používané podle vynálezu mohou být monofunkční, difunkční a polyfunkční. Jako monofunkční sloučeniny se například používají sami nebo ve směsi: ethylenglykolmonoglycidether a příslušný C₁-C₆-alkylether, případně -ester, glycidol, ethylenoxid, propylenoxid, (meta)alylglycidether, polyethylenglykolmonoglycidether a příslušné C₁-C₆-alkylether, případně-ester, vinylglycidether, glycidyl(meta)akrylany, glycidyl(meta)alylether nebo 1-halogen- 2,3-epoxypropan. Jako multifunkční glycidether se používají například ethylenglykol-, případně

polyglykoldiglycidether, glycerin-, trimethylolpropan-,
případně pentaerythrit- triglycidether,
polyglycerinpolyglycidether, sorbitolpolyglycidether, případně
jejich směsi. Dříve uváděné polyethylenglykolové řetězce
glycidových sloučenin mohou obsahovat až 45, přednostně až 20
a zvláště přednostně 12 ethylenglykolových jednotek.

V přednostním provedení zesíťovacího prostředku podle
vynálezu se na volné hydroxylové skupiny váže alkohol. Alkoholy
podle vynálezu za tímto účelem reagují například s ethylen-,
případně propylenoxidem nebo jejich směsemi. Přednostně
alkoholy reagují s ethylenoxidem. Tím se také může současně
docílit lepší ředitelnosti zesíťovacího prostředku vodou. Na
hydroxylovou skupinu se váže až 45 mol, přednostně 20 mol a
zvláště přednostně 12 mol ethylenglykolových jednotek.

Jednotlivými zesíťovacími prostředky podle vynálezu
například jsou dialylaminoetanol, dialylaminopolyglykoether,
1,3-bis(dialylamino)-propanol-2, N,N-dialylamino-1-amino-3-
alyloxy-propanol-2, polyethylenglykol-di(N,N-dialyl-3-amino-2-
hydroxy-prop-1-yl)ether, ethylenglykol-di(N,N-dialyl-3-amino-2-
hydroxy-prop-1-yl)ether, 1,3-bis(dialylamino)-propanol-2 sycený
alkoholem, 1-alyloxy-3-(dialylamino)propanol-2 sycený
alkoholem, polyethylenglykol-di(N,N-dialyl-3-amino-2-hydroxy-
prop-1-yl)ether sycený alkoholem, ethylenglykoldi(N,N-dialyl-3-
amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether sycený alkoholem, N,N-
di(alyloxy-2-hydroxy-prop-3-yl)anilin, N,N-di(alyloxy-2-
hydroxy-prop-3-yl)-anidin sycený alkoholem. Předtím uvedené
polyethylenglykoetherové jednotky obsahují přednostně nejvíce
45 molů ethylenoxidu, přednostně nejvíce 20 molů a zvláště
přednostně nejvíce 15 molů ethylenoxidu. V dalším, přednostním
provedení jsou atomy dusíku zesíťovacího prostředku částečně
nebo zcela kvartovány. Podle vynálezu použité zesíťovací
prostředky, případně jejich směsi se používají v množství 0,01

20.05.98

až 3,0 % hmotn., přednostně 0,05 až 1,5 % hmotn. a zvláště přednostně 0,1 až 1,0 % hmotn., vztaženo na monomery.

Podle dalšího, přednostního provedení se osvědčilo při zesíťování superabsorbéru podle vynálezu použití směsí z vysoko a nízko alkoholovaných zesíťovacích prostředků podle vynálezu.

U zesíťovacích prostředků podle vynálezu dochází při tepelném zpracování nastávajícím v dalším průběhu postupu výroby absorbéru, například při sušení gelu, překvapivě k dodatečným zesíťovacím reakcím, které zlepšují profil vlastností superabsorbéru. Tím se otevírá možnost vynechat obvykle prováděné dodatečné povrchové zesíťování nebo alespoň redukovat množství dodatečných zesíťovacích prostředků. Efektivita tohoto sekundárního zesíťování, při kterém se navzájem zesíťují karboxylové skupiny částic polymeru, se může ještě zvýšit ethoxidací volných OH skupin.

Za účelem další modifikace vlastností superabsorbéru se mohou použít další zesíťovací prostředky v množství až 1,0 % hmotn., přednostně 0,01 až 0,8 % hmotn. a zvláště přednostně 0,05 až 0,4 % hmotn., vztaženo na monomery. Přednostně jsou další zesíťovací prostředky takové, které obsahují alespoň dvě ethylenové nenasyčené dvojné vazby, například methylenbisakrylamid, methylenmetakrylamid nebo ethylenbisakrylamid, rovněž ester nenasyčených mono- nebo polykarboxylových kyselin polyolenu, jako diakrylany nebo triakrylany, například butandiol- nebo ethylenglykoldiakrylan, případně -metakrylan, trimethylolpropantriakrylan a rovněž alkoxyláty, rovněž alylové sloučeniny jako alylmetakrylát, trialylkynuren, dialylester kyseliny maleinové, polyalylester, tetralyloxiethan, di- a trialylamin, tetralylethylendiamin, alylester kyseliny fosforečné, případně kyseliny fosforité. Dále jsou použitelné sloučeniny, které mají reakční, funkční

skupiny vzhledem ke kyselinovým skupinám. Jako příklad se uvádí N-methylolové sloučeniny amidů, jako metakrylanamid, případně akrylanamid a z nich odvozené etery a rovněž di- a polyglycidové sloučeniny.

Polymer podle vynálezu, absorbující vodnaté tekutiny se obdrží polymerizací ethylenických, nenasycených monomerů nesoucích kyselinové skupiny, například z kyseliny akrylové, kyseliny metakrylové, kyseliny vinyloctové, kyseliny maleinové, kyseliny 2-akrylanamid-2-methylpropansulfonové, kyseliny vinylsulfonové, kyseliny (meta)alylsulfonové, případně jejich směsí, za přítomnosti zesítovacího prostředku podle vynálezu. Podíl těchto kyselých monomerů činí ve směsi monomerů 55 až 99 % hmotn.

Kyselé monomery jsou neutralizovány alespoň na 25 mol. % a přednostně alespoň na 50 mol. % a zvláště přednostně na 50 až 80 mol. % a jsou potom k dispozici například jako sodné, draselné nebo amoniové soli, případně jejich směsí. Neutralizace se provádí přidavkem odpovídajících alkalických hydroxydů, případně hydroxydu amonného nebo odpovídajícími uhličitany nebo hydrouhličitany.

Dále mohou polymery podle vynálezu obsahovat ve vodnatém monomerovém roztoku další rozpustné komonomery k modifikaci vlastností. Takovéto komonomery mohou například být (meta)akrylanamid, (meta)akrylannitril, vinylpyrolidon, vinylacetatamid, hydroxyethylakrylan, ~~alkylpolyethylenglykol~~, (meta)akrylan, alkylaminoalkyl(meta)-akrylany, alkylamino-propylakrylanamidy, akrylanamidopropylentrimethylamonný chlorid nebo jejich směsí. Takovéto komonomery nesmí překročit podíl 40 % hmotn., vztaženo na kyselé monomery, poněvadž mohou případně ovlivnit bobtnatelnost superabsorbéru.

Polymery podle vynálezu mohou obsahovat jako roubovací základ vodou ředitelné polymery i množství 30 % hmotn., vztaženo na množství existujících monomerů. Mezi ně patří mezi jiným částečně nebo zcela zmýdelněné polyvinylalkoholy, škroby nebo škrobové deriváty, celulóza nebo celulózové deriváty, polyakrylové kyseliny, polyglykoly nebo jejich směsi. Molekulová hmotnost polymerů přidaných jako roubovací základ se musí přizpůsobit podmínkám polymerizace. Tak může být například v případě polymerizace vodného roztoku z důvodů viskozity roztoku polymeru potřebné použít jen nízko nebo středně molekulární polymery, zatímco při polymerizaci suspenze hraje tento faktor podřadnou roli.

Vedle polymerů, které obsahují akrylovou kyselinu částečně neutralizovanou zesíťovací polymerizací, obsahuje přídatné podíly škrobu roubovaného při polymerizaci nebo polyvinylchloridu.

Přídavek přírodních a/nebo syntetických vláken způsobuje rychlejší přijetí tekutiny a zvýšená retence superabsorbéru podle vynálezu.

Výroba superabsorbérů podle vynálezu se děje principiálně podle dvou metod:

Podle první metody se částečně neutralizovaná akrylová kyselina převádí ve vodném roztoku za přítomnosti zesíťovacího prostředku a případně dalšího zesíťovacího prostředku a přídatku polymeru radikálovou polymerizací do gelu, který se potom rozmělní, suší se, mele se, dodatečně se zesíťuje a prosévá se na požadovanou velikost částic. Polymerizace v roztoku se může provádět kontinuálně nebo diskontinuálně. Patentová literatura vykazuje rovněž širší spektrum možností variant z hlediska poměrů koncentrací, teplot, typu a množství

20.05.98

iniciátorů, jakož také počtu možností dodatečného zesíťování. Typické způsoby jsou popsány v následujících patentových spisech, které jsou tímto odkazem součástí způsobu výroby podle vynálezu: US 4 076 663, US 4 286 082, DE 27 06 135, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818.

Druhá metoda zahrnuje způsob inverzní polymerizace suspenze a emulze. V těchto procesech se disperguje vodnatý, částečně neutralizovaný roztok akrylové kyseliny pomocí ochranných koloidů a/nebo emulgátorů v hydrofobním, organickém rozpouštědle a polymerizace je odstartována radikálovou iniciací. Zesíťovací prostředky jsou rozpuštěny buď v roztoku monomerů a současně s nimi se dávkuje nebo se dávkuje separátně a případně se dávkuje dodatečně. Přídavek rovněž existujícího polymerního roubovacího základu nastává prostřednictvím monomerního roztoku nebo přímým vložením do olejové fáze. Po ukončení polymerizace se azeotropně z reakční směsi odstraní voda a odfiltruje polymerový produkt.

Povrchové zesíťování polymerových částic se může provést v suspenzích jakož také dodatečně na izolovaném polymerovém prášku. Princip způsobu je popsán také například v patentových spisech US 43 40 706, DE 37 13 601, DE 28 40 010 a tímto odkazem se stává součástí způsobu výroby podle vynálezu.

Jako dodatečný zesíťovací prostředek jsou vhodné zejména polyoly, polyepoxydy, polyminy nebo alkylenuhličitany.

Přídavek dodatečného zesíťovacího prostředku nastává často výhodně také ve formě roztoku ve vodě, organického rozpouštědla nebo jejich směsí, zejména tehdy, když se používají malá množství dodatečného zesíťovacího prostředku.

20.05.98

Vhodná míchací zařízení k přidávání dodatečného zesíťovacího prostředku jsou například Patterson-Kelleyova míchačka, DRAIS turbulentní míchačka, Lödigova míchačka. Rubergova míchačka,

šneková míchačka, talířová míchačka a fludní míchačka a rovněž kontinuálně pracující svislá míchačka, ve které se prášek míchá pomocí rotujícího nože s velkou frekvencí (Schugi míchačka). Potom, co se dodatečný zesíťovací prostředek promísí se zesíťovaným polymerem, se k provedení dodatečného zesíťování ohřeje na teploty 120 až 250 °C, přednostně na 135 až 200 °C a zvláště přednostně na 150 až 185 °C. Interval přidavného ohřevu je ohraničen bodem, při němž se opět poruší z důvodu tepelného působení požadovaný profil vlastností superabsorbéru.

Na základě zvláštní struktury zesíťovacího prostředku podle vynálezu vykazují již sami polymery bez přidavku dodatečného zesíťovacího prostředku pomocí teplotního působení efekt nárůstu absorpce za tlaku, typický pro dodatečné zesíťování.

Superabsorbér vyrobený podle vynálezu vykazuje příznivé vlastnosti v dosud ještě nedosahovaných kombinacích. Na základě pozitivního vlivu zesíťovacího prostředku podle vynálezu se vysoká retence polymeru, existující před dodatečným zesíťováním, tak stabilizuje, že po povrchovém dodatečném zesíťování se stále ještě změní retence alespoň 26 g/g, přednostně 28 g/g a zvláště přednostně 30 g/g.

Permeabilita superabsorbéru podle vynálezu je vysoká a činí $10 \cdot 10^{-7}$ cm³s/g, přednostně minimálně $15 \cdot 10^{-7}$ cm³s/g a zvláště přednostně minimálně $25 \cdot 10^{-7}$ cm³s/g.

Po nastalém přijetí tekutiny, jehož rychlost přednostně činí méně než 70 s, se vykazují bobtnatelné částice gelu suchým omakem. to znamená nemají nepožadovaný vlhký, lepkavý povrch, který vzniká při nedostatečném zesíťování/dodatečném zesíťování. Příjem tekutiny za tlaku 49 g/cm² je větší než 20 g/g, přednostně větší než 23 g/g a

zvláště přednostně větší než 25 g/g.

Bobtnací tlak polymeru podle vynálezu je vysoký a činí po dobu měření 20 min. alespoň 600 g, přednostně alespoň 900 g a zvláště přednostně je větší než 1000 g.

Hydrofilní superabsorbéry podle vynálezu nalézají své využití převážně tam, kde se mají absorbovat vodnaté tekutiny. Tam patří například použití v hygienických výrobcích, jako jsou pleny pro malé děti, ve výrobcích pro dospělé, v dámských vložkách, v hojících náplastech, v obalech pro potraviny, v zemědělství u rostlinných výtažků, v izolacích kabelů, v absorbčních plošných útvarech z papíru, vodou rozpustných polymerech a termoplastických hmotách a pěnách a rovněž jako nosiče činných látek s úkolem časově zpožděného uvolnění do okolí.

Pro zpracování superabsorbéru se podle případu použití používají rozdílné síťové frakce, tak například pro pleny mezi 100 a 800 μm , pro izolace kabelů pod 100 μm , to znamená, v případě použití v kabelech jsou jemné podíly superabsorbéru pro jejich tendenci ke "gel blockingu" výhodou, poněvadž tím se odblokuje voda vnikající do kabelu. V plence je tento efekt nežádoucí, poněvadž zabraňuje příjmu a rozdělení tekutiny, proto se volí hrubší síťové frakce.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech jsou objasněny výroba a vlastnosti polymerů podle vynálezu a v oddíle zkušební postupy jsou popsány předpisy ke stanovení vlastností superabsorbéru.

Zkušební postupy

1. Retence (TBT)

Retence se stanoví podle metody čajového sáčku. Přitom se 200 mg zkušební substance zavře do čajového sáčku a po 30 minut se ponoří do 0.9 procentního roztoku NaCl, 10 minut se odkapává a v odstředivce s průměrem 23 cm, 1400 ot/min, se 5 minut odstřeďuje. Čajový sáček bez vodu absorbujícího polymeru může spolupůsobit jako tak zvaná slepá hodnota.

$$\text{TBT} = (\text{vyvážka-slepá hodnota})/\text{navážka (g/g)}$$

2. Přijetí tekutiny za tlaku (AAP)

Schopnost vodu absorbujícího polymeru přijímat za definovaného tlaku tekutiny z nádrže tekutinu, to znamená Absorption Against Pressure 21 g/cm² a AAP 49 g/cm², se stanoví jak je uvedeno v následujícím: 900 mg zkušební substance se umístí do plastického válce o vnitřním průměru 6 cm, výšce 5 cm a dnem tvořeným síťovou mřížkou se 400 oky na délkový palec, rovnoměrně se rozdělí a zatíží se definovanou zátěží v podobě desky z plastické hmoty o průměru 5,98 cm s kovovým lisovníkem o průměru 5,98 cm. Deska z plastické hmoty leží mezi zkušební substancí a kovovým lisovníkem. Celá zkušební jednotka se následně postaví na skleněnou filtrační desku s průměrem 12 cm a porezitou 0, nasycenou 0,9 % roztokem NaCl a pokrytou filtračním papírem. Filtrační deska leží až ke své horní hraně v roztoku NaCl. 60 minut se ponechá zkušební substance přijímat tekutinu:

AAP (21, respektive 49 g/cm²) = hmotnost zkušební jednotky před nasycením - hmotnost zkušební jednotky po nasycení/navážka zkušební substance (g/g).

Bobtnací tlak

Bobtnací tlak se stanoví ve Stevens-LFRA Texture analyzáru při nastavení stabilizace, rychlosti 1,0 mm/s a vzdálenosti 00. K tomu se do měřicího válce o výšce 7,4 cm a průměru 2,7 cm naváží 0,500 g prášku o zrnitosti 300 až 600 mm a přidá se 10 ml 0,9 % roztoku stolní soli. Potom se zavede do válce měřící těleso o výšce 3,5 cm, průměru 2,5 cm tak, že zůstává dutina k bobtnání gelu 6,8 ml. Bobtnací tlak se měří po 20 minutách.

4. Rychlost přijetí tekutiny

U tohoto testu se změří čas, ve kterém nasaje 1 g superabsorbéru 20 g 0,9 % stolní soli při pokojové teplotě. Průběh zkoušky je uveden v EP 443 627, strana 12.

5. Permeabilita

Permeabilita bobtnatelné vrstvy gelu za tlaku 21 g/cm² se, jak je popsáno v EP 0 640 330, stanoví jako permeabilita bobtnatelné vrstvy gelu ze superabsorbujícího polymeru, jak je stanoveno dále.

Používá se zkušební jednotka, která se odlišuje od jednotky pro přijetí tekutiny za tlaku v následujících částech. Na místo desky z plastické hmoty nalézající se mezi zkušební substancí a kovovým lisovníkem se používá skleněná filtrační deska o průměru 5,98 cm a porezitě 0 a deska o průměru 5,98 cm s 24 otvory, vyrobená z plastické hmoty, která má soustředně ve svém středu válec o délce 7 cm a průměru 1,8 cm jako rozpěrku od nasazené zátěže. Ke stanovení permeability se do shora popsaného plastického válce se dnem tvořeným sítovou mřížkou naváží 900 mg zkušební substance, rovnoměrně se rozdělí

a zatíží se definovanou zátěží v podobě skleněné filtrační desky, deskou s otvory, opatřenou rozpěrkou a kovovým lisovníkem nasazeným na rozpěrku. Celá zkušební jednotka se následně postaví na skleněnou filtrační desku o průměru 12 cm a poréznosti 0, nasycenou roztokem syntetické moči a pokrytou filtračním papírem. Skleněná filtrační deska leží až ke své horní hraně v roztoku syntetické moči. Zkušební substance se nechá 60 minut přijímat tekutinu. Potom se zkušební jednotka oddělí od roztoku syntetické moči. Potom se převrství vrstva gelu 0,69 procentním roztokem NaCl, přičemž mezi spodní hranou vrstvy gelu a hladinou tekutiny je k dispozici odstup 5 cm a tím stanovený hydrostatický tlak. Během celého měření se pomocí odpovídajícího zařízení udržuje tento tlak. Automaticky ve stanovených časových intervalech se zachycuje průtok roztoku NaCl za sekundu.

$$\text{Permeabilita} = F_g(t=0) \cdot L_0 / d \cdot A \cdot WP \quad (\text{cm} \cdot \text{s} / \text{g}),$$

přičemž $F_g(t=0)$ představuje průtok roztoku NaCl v g/s, který se obdrží regresní analýzou hodnot $F_g(t=0)$ stanoveného průtoku pomocí extrapolace na $t=0$; L_0 představuje tloušťku vrstvy gelu v cm, d představuje hustotu roztoku NaCl v g/cm³, A je povrch vrstvy gelu v cm² a WP představuje hydrostatický tlak nad vrstvou gelu v dyn/cm².

Příklady:

Příklady výroby zesíťovacího prostředku podle vynálezu

Příklad 1: 1,3-bis-(dialylamino)-propanol-2

Syntéza je popsána v patentovém spise FR 2063686.

Příklad 2a:

Reakce polyethylenglyko(400)diglycidetheru s dialylaminem = polyethylenglykol-400-di(N,N-dialyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether (PEG400DAAHPE).

Za míchání se přidá 790 g (1,5 mol) polyethylenglykol(400)diglycidetheru do 200 ml ethylacetátu s 2,1 g diazabicyklo[2.2.2]octanu jako katalyzátoru a 291,5 g (3,0 mol) dialylaminu. Roztok se ohřívá 5 h do refluxu (vnitřní teplota 100 °C) a těkavé podíly se ve vakuu pod vodním proudem odvádí na rotační odparník. Obdrží se červeně hnědá tekutina, která v chladničce tuhne. Výtěžek činí 1067 g.

Příklad 2b:

Reakce ethylenglykoldiglycidether s dialylaminem = ethylenglykol-di(N,N-dialyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether (EGDAAHPE)

Za míchání se přidá 260 g ethylenglykoldiglycidetheru do 200 ml ethylacetátu s 2,1 g diazabicyklo[2.2.2]octan jako katalyzátoru a 291,5 g dialylaminu. Roztok se ohřívá 5 h do refluxu (vnitřní teplota 90 °C) a těkavé podíly se ve vakuu pod vodním proudem odvádí na rotační odparník. Obdrží se světle hnědá tekutina. Výtěžek činí 526 g.

Příklad 3: 1-alyloxy-2-hydroxy-3-N,N-dialylamino-propan (ADAAP)

Syntéza je popsána v patentovém spise FR 2063686.

Příklad 4: 5-EO-1,3-bis(dialylamino)propanol-2 (TAAP-5EO)

Bylo použito 250 g 1,3-bisdialylaminopropanolu-2 (1 mol) společně s 3 g KOH prášku (85 % suché substance) a reakční obsah byl během ohřevu pětikrát inertizován přetlakem 5 barů

dusíku a jeho vypuštěním na normální tlak. Následně bylo při teplotě 110 °C přidáno 220 g (5 mol) ethylenoxidu o tlaku 4 bary. Po 2 hodinách byla reakce ukončena a reakční obsah tvořilo 486 g žlutého oleje. Hydroxylové číslo činilo 168 mg KOH/g.

Příklad 5: 10-EO-1,3-bis(dialylamino)propanol-2 (TAAP-10EO)

Bylo použito 250 g 1,3-bisdialylaminopropanol-2 (1 mol) společně s 3 g KOH prášku (85 % suché substance) a reakční obsah byl během ohřevu pětikrát inertizován přetlakem 5 barů dusíku a jeho vypuštěním na normální tlak. Následně bylo při teplotě 110 °C přidáno 440 g (10 mol) ethylenoxidu o tlaku 4 bary. Po 2 hodinách byla reakce ukončena a reakční obsah tvořilo 786 g žlutého oleje. Hydroxylové číslo činilo 112 mg KOH/g.

Příklad 6: 10-EO-1-alyloxy-3-(dialylamino)propanol-2
(ADAAP-10EO)

Bylo použito 211 g 1-alyloxy-3-(dialylamino)propanol-2 (1 mol) spolu s 3 g KOH prášku (85 % suché substance) a reakční obsah byl během ohřevu pětikrát inertizován přetlakem 5 barů dusíku a jeho vypuštěním na normální tlak. Následně bylo při teplotě 110 °C přidáno 440 g (10 mol) ethylenoxidu o tlaku 4 bary. Po 2 hodinách byla reakce ukončena a reakční obsah tvořilo 650 g žlutého oleje. Hydroxylové číslo činilo 118 mg KOH/g.

Příklad 7: 10-EO-polyethylenglykol-400-di(N,N-dialyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether (PEG400DAAHPE-10EO)

Bylo použito 361 g polyethylenglykol-400-di(N,N-

20.05.99

dialyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)etheru (PEG400DAAHPE, 0,5 mol) spolu s 3 g KOH prášku (85 % suché substance) a reakční obsah byl během ohřevu pětikrát inertizován přetlakem 5 barů dusíku a jeho vypuštěním na normální tlak. Následně bylo při teplotě 110 °C přidáno 220 g (5 mol) ethylenoxidu o tlaku 4 bary. Po 3 hodinách byla reakce ukončena a reakční obsah tvořilo 580 g žlutého oleje. Hydroxylové číslo činilo 64 mg KOH/g.

Příklad 8: 20-EO-polyethylenglykol-400-di(N,N-dialyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether (PEG400DAAHPE-20EO)

Bylo použito 361 g polyethylenglykol-400-di(N,N-dialyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)etheru (PEG400DAAHPE, 0,5 mol) spolu s 3 g KOH prášku (85 % suché substance) a reakční obsah byl během ohřevu pětikrát inertizován přetlakem 5 barů dusíku a jeho vypuštěním na normální tlak. Následně bylo při teplotě 110 °C přidáno 440 g (10 mol) ethylenoxidu o tlaku 4 bary. Po 3,5 hodinách byla reakce ukončena a reakční obsah tvořilo 802 g žlutého oleje. Hydroxylové číslo činilo 46 mg KOH/g.

Příklad 9: 10-EO-ethylenglykoldi(N,N-dialyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether (EGDAAHPE-10EO)

Bylo použito 369 g ethylenglykoldi(N,N-dialyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)etheru (EGDAAHPE, 1,0 mol) spolu s 3 g KOH prášku (85 % suché substance) a reakční obsah byl během ohřevu pětikrát inertizován přetlakem 5 barů dusíku a jeho vypuštěním na normální tlak. Následně bylo při teplotě 110 °C přidáno 440 g (10 mol) ethylenoxidu o tlaku 4 bary. Po 3 hodinách byla reakce ukončena a reakční obsah tvořilo 809 g žlutého oleje. Hydroxylové číslo činilo 94 mg KOH/g.

Příklady výroby superabsorbéru

Polymery absorbující vodu, které byly vyrobeny podle popisu uvedeného příkladech, jsou vyrobeny podle známého způsobu polymerizace roztoku a jsou dodatečně zesíťovány ethylenuhlíčitánem způsobem popsáným v patentovém spise DE 40 20 780. Všechny údaje v procentech značí hmotn.%.

Příklad 10

Vodnatý roztok kyseliny akrylové, 0,15 % TAAP, vztaženo na kyselinou akrylovou, byl neutralizován za chlazení hydroxidem sodným (50 %). Koncentrace kyseliny akrylové v monomerovém roztoku činí 30 % a stupeň neutralizace 70 mol. %. 853,2 g monomerového roztoku bylo ochlazeno na 5 °C a 10 min. oplachováno dusíkem. Následně bylo po sobě přimícháno 177 mg 70 procentního terciárního butylhydroperoxidu, rozpuštěného v 10 g vody, 500 mg peroxodvojsíranu sodného, rozpuštěného v 8 g vody, 177 mg 2,2'-azobis-nitril kyseliny máselné, rozpuštěné v 10 g vody, a 8 mg kyseliny askorbové, rozpuštěné ve 2 g vody. Polymerizace začíná ihned a vznikající gelová hmota se ohřeje na 100 °C. Po 30 minutách byl gelový blok rozmělněn a sušen při teplotě 150 °C po dvě hodiny v teplovzdušné sušičce. V návaznosti na to byl polymer rozemlet a prosit na zrnitost 150 až 850 µm.

Práškovitý polymer byl převrstven za intenzivního míchání roztokem sestávajícím z 0,5 % ethylenuhlíčitánu /2% vody/ 4 % ethanolu, vztaženo na polymer, a ohřívá se 20, 30, respektive 40 minut při 180 °C v peci.

Příklad 11 až 29:

Tyto příklady byly vytvořeny podle příkladu 10, pouze

20.05.98

se změnou, že byly použity jiné koncentrace a typy zesíťovacích prostředků. Složení a vlastnosti jsou uvedeny v tabulkách 2 a 3. Zkratka TMPTA je pro trimethylolpropantriakrylan.

Příklad 30 až 32:

Zde je ukázán účinek dodatečného zesíťování zesíťovacího prostředku podle vynálezu při dodatečném ohřevu. K tomu byly dodatečně nezesíťované produkty z příkladů 14, 22 a 26 podrobeny 30 minutovému tepelnému zpracování při 180 °C a potom se zkouší z hlediska retence a schopnost přijetí tekutiny za tlaku 21 g/cm². Ukazuje se zřetelný skok vlastností, jaký je typický pro dodatečné zesíťování. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Srovnávací příklad 1

Obchodně dodávané produkty byly prověřovány z hlediska retence a permeability. Permeability jsou vždy nezávislé na retenci malé.

Tabulka 1:

Výrobce/Produkt	Retence (g/g)	GLP (10 ⁻⁷ cm ³ s/g)
Atochem/AK 94 EX006	30,5	0
Allied Colloids/CKH 5164A	39,5	1
Allied Colloids/Salsorb CL20	30,5	6
Chemdal/ASAP 2000	31,0	6
Hoechst/IM 7000	35,0	0
Mitsubishi/US 50	34,5	3
BASF/Aqualic LF76	31,0	1

Příklad 33 až 38

20.05.98

Polymerizuje se podle následujících směrných receptur, následuje dodatečná polymerizace, jak je uvedeno v příkladech 10 až 29:

Ve válcové nádobě z plastické hmoty se připraví celkem 1000 g várky polymeru. K tomu se přidá 280 g kyseliny akrylové, použitý zesíťovací prostředek, komonomery a další komponenty ve zcela demineralizované vodě. Za míchání a chlazení se částečně neutralizuje 50 % ním hydroxidem sodným na neutralizační stupeň 70 %. Roztok se ochladí na 7 až 8 °C a omývá se dusíkem tak dlouho, až se obsah kyslíku v monomerovém roztoku sníží na hodnotu 0,2 ppm. Následně se přidá 100 ppm azo-bis(2-amodinopropan)dihydrochlorid, zředěný v 10 g zcela demineralizované vody, 300 ppm persíranu sodného, zředěného v 6 g zcela demineralizované vody, 70 ppm 35 %ního peroxidu vodíku, zředěného v 1 g zcela demineralizované vody. Potom se zahájí přidávkem 9 ppm kyseliny askorbové ve 2 g vody polymerizace, čímž nastává zřetelné zvýšení teploty. Po ukončení polymerizace se sedimentovaný polymerový blok rozmělní, čechrá a suší. Polymer se následně mele a prosévá na frakce zrn 150 až 800 µ.

Souhrn v návaznosti na zesíťovací prostředek a vlastnosti produktu je uveden v tabulce 5.

JUDr. Petr KÁLENSKÝ
advokát


SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA ZELENÝ ŠVORČÍK KÁLENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika

200808

Tabulka 2:

Č.	Zesilovací prostředek		TBT (Ret) (g/g)				AAP (g/g)		GLP (10 ⁻⁷ cm ² sec/g)
	Typ	% hmotn.	Výchozí produkt	Dodat. zesilování (180°/20')	Dodat. zesilování (180°/30')	Dodat. zesilování (180°/40')	21 g/cm ²	49 g/cm ²	
10	TAAP	0,15	38,1	32,4	30,1	31,4	28,2	22,9	30
11	TAAP/TMPTA	0,15/0,05	36,7	32,6	31,7	30,8	30,2	23,2	16
12	TAAP-5EO	0,28	41,6	32,1	30,6	30	31	25	26
13	TAAP-5EO/TMPTA	0,28/0,05	40,1	31,6	30,3	29,6	32,5	26,6	14
14	TAAP-10EO	0,41	39,2	31	29,3	29,3	30,1	25,5	29
15	TAAP-10EO/TMPTA	0,41/0,05	39,2	31,3	29,8	28,4	31,3	25,6	27
16	ADAAAP	0,225	33,9	30	29	29	30,9	23,9	27
17	ADAAAP/TMPTA	0,225/0,05	34	30,3	29,6	28,6	31,1	24,9	17
18	ADAAAP-10EO	0,225	48,5	37,4	33,8	33,1	29,7	21	12
19	ADAAAP-10EOTMPTA	0,005/0,05	43	33,9	30,9	30,6	29,8	23,3	6
20	EGDAAHPE	0,2	36,6	29,4	28,6	28,3	29,1	23,4	20
21	EGDAAHPE/TMPTA	0,2/0,05	36,5	31,7	30,3	30,3	31,7	24,9	10
22	EGDAAHPE-10EO	0,44	39,6	28,5	26,2	25,4	22,9	19,1	30
23	EGDAAHPE-10EO/TMPTA	0,44/0,05	36,2	27,9	28,3	26,2	29	24	29
24	PEG400DAAHPE	0,4	36,6	30,7	30,2	28,8	30,3	23,6	16
25	PEG400DAAHPE/TMPTA	0,4/0,05	33,9	29	28,5	26,8	29,6	24,6	23
26	PEG400DAAHPE-10EO	0,61	38	28,8	26,9	25,6	24,3	21	14
27	PEG400DAAHPE-10EO/TMPTA	0,61/0,05	36,4	29,2	27,9	26,3	24,6	21	26
28	PEG400DAAHPE-20EO	0,61	49,5	33,7	32,1	29,2	29,7	21,8	9
29	PEG400DAAHPE-20EO/TMPTA	0,61/0,05	42,1	31,5	29,7	30,8	28,2	22,6	20

JUDr. Petr KALENSKY
advokát

20.05.98

- 26 -

Tabulka 3:

Příklad	TBT (g/g)	AAP (21 g/cm ²) (g/g)	AAP (49 g/cm ²) (g/g)	SG (s)	QD (20') (g)	QD (120') (g)
10	30,1	28,2	22,9		1110	695
11	31,7	30,2	23,2		960	670
12	30,6	31	25		1240	810
13	30,3	32,5	26,6	65	1250	875
14	29,3	30,1	25,5		1250	925
15	29,8	31,3	25,6		1440	905
16	29	30,9	23,9	74	1000	650
17	29,6	31,1	24,9		830	580
18	33,8	29,7	21		1050	710
19	30,9	29,8	23,3		1440	730
20	28,6	29,1	23,4	62	975	695
21	30,3	31,7	24,9	60	930	665
22	26,2	22,9	19,1		1025	710
23	28,3	29	24		950	660
24	30,2	30,3	23,6	65	840	600
25	28,5	29,6	24,6	63	1025	780
26	26,9	24,3	21	55	1020	715
27	27,9	24,6	21		960	600
28	32,1	29,7	21,8	61	1125	680
29	29,7	28,2	22,6		1150	725

JUDr. Petr KALENSKY
advokát


20.05.98

- 27 -

Tabulka 4:

Příklad	Polotovar číslo	Polotovar (g/g)	Polotovar TBT (g/g)	Polotovar AAP 21 (g/g)	Po ohřevu TBT (g/g)	Po ohřevu AAP 21 (g/g)
30	14	39,2	9		33,9	18,1
31	22	39,6	7,8		29,4	20,8
32	26	38	8,4		27,2	21,9

Tabulka 5

Příklad	Zesilovací prostředek (% monomeru)	Polotovar TBT	Po ohřevu TBT	Po ohřevu AAP (21 g/cm ²)	Po ohřevu AAP (49 g/cm ²)
33	0,15/ADAAP-10EO	39,7	29,9	30,4	23,6
34	0,61/PEG400DAAHP E-10EO	31,8	24,2	25,7	21,7
35	0,61/PEG400DAAHP E-20EO	40,2	28,1	29,5	24,1
36	0,61EGDAAHPE- 10EO	31,6	24,5	26,2	21,9
37	0,15/TAAP	32,7	28	29,5	22,7
38	0,15/TAAP-10EO	32,1	26,9	28,5	23,3

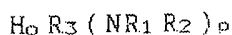
JUDr. Petr KALENSKY
advokát



20.05.98

P A T E N T O V É N Á R O K Y

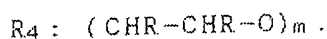
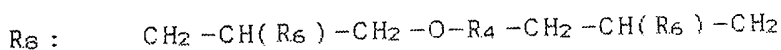
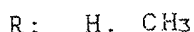
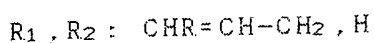
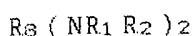
1. Zesíťovaný polymer absorbující vodnaté tekutiny, vytvořený z monomerů nesoucích částečně neutralizované, monoethylenové, nenasyťované skupiny kyselin, případně dalších tím kopolymerizovaných monomerů a případně polymerů vhodných jako roubovací základ, **vyznačující se tím**, že je vyrobitelný za použití zesíťovacích prostředků z vícenásobně nenasyčených aminoalkoholů.
2. Zesíťovaný polymer podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zesíťovací prostředky jsou reakční produkty (meta)alylaminu s monoglycidovými sloučeninami a případně alkylenoxidem, které mají obecný vzorec I


 $R_1, R_2: CHR=CH-CH_2, H$
pro $o=0$ je $p=2$
 $R: H, CH_3$
pro $o=1$ je $p=1$
 $R_3: R_a - C(H)_c (R_6) - CH_2$
 $R_a: \text{monovalent pro } c=0: H$
 $\quad \quad \quad \text{divalent pro } c=1: CH_2$
 OCH_2
 $C_{1-6}-O-(CHR-CHR-O)_d \quad d=1 \text{ až } 45$
 $C_{1-6}-CO-O-(CHR-CHR-O)_d$
 $R_6: R_7 H$
 $R_7: O, O(CHR-CHR-O)_n \quad n: 1 \text{ až } 45,$

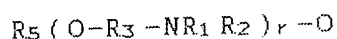
s pravidlem, že alespoň dva zbytky znamenají $R_1, R_2 CHR=CH-CH_2$.

3. Zesíťovací polymer podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zesíťovací prostředky jsou reakční produkty (meta)alylaminů s di-, tri- nebo tetraglycidyl sloučeninami a případně alkylenoxidem, které mají obecný vzorec II

20.05.98



m=1 až 45

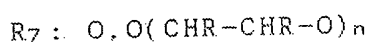
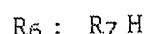
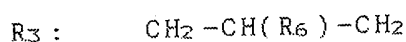


r=0: při použití diglycid sloučenin

r=1: při použití triglycid sloučenin

r=2: při použití tetraglycid sloučenin

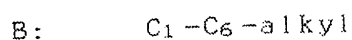
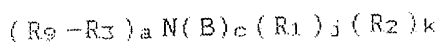
R₅: alkylenový zbytek z polyolu, eventuálně s jednou nebo dvěma funkčními skupinami OH, které mohou být zreagovány až 45 moly alkylenoxidu.



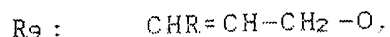
n:1 až 45,

s pravidlem, že alespoň dva zbytky znamenají R₁, R₂ CHR=CH-CH₂.

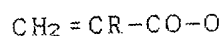
4. Zesíťovaný polymer podle nároku 1, vyznačující se tím, že zesíťovací prostředky jsou reakční produkty (meta)alyllaminů, případně nasycených primárních aminů s (meta)akrylglycidestery a/nebo (meta)alylglycidetery a případně alkylenoxidem, které mají obecný vzorec III



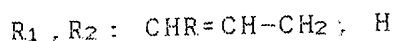
pro c=0 platí:



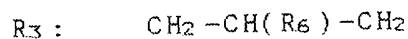
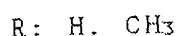
pro a=1 jsou j=1 a k=1



pro a=2 jsou j=1 a k=0



pro a=3 jsou j a k=0



pro c=1 platí:

20.05.98

$R_5: R_7 H$

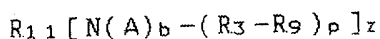
pro $a=1$ jsou $j=1$ a $k=0$

$R_7: O, O(CHR-CHR-O)_n$

$a=2$ jsou j a $k=0$

$n: 1$ až 45

5. Zesíťovaný polymer podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zesíťovací prostředky jsou reakčními produkty di- nebo polyaminů s (meta)alylglycidethery a/nebo (meta)akrylglycidestery a případně alkylenoxidem, které mají obecný vzorec IV



pro $b=1$ je $p=1$

pro $b=0$ je $p=2$

$z=2, 3, 4$

$A: H, C_1-C_6\text{-alkyl}$

$R_3: CH_2-CH(R_6)-CH_2$

$R_6: R_7 H$

$R_7: O, O(CHR-CHR-O)_n$

$n: 1$ až 45

$R_7: H, CH_3$

$R_9: CHR=CH-CH_2-O,$

$CH_2=CR-CO-O.$

R_{11} : di-, tri- nebo tetravalentní alkylenové zbytky z aminokomponent (smíchané nebo jednotlivé alifatické, cykloalifatické, aromatické, heterocyklické)

6. Zesíťovaný polymer podle jednoho z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že zesíťovací prostředky obsahují alespoň jednu (meta)alyl skupinu.

7. Zesíťovaný polymer podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zesíťovací prostředek je vyroben z 1,3-bis-(dialylamino)-propanol-2.

8. Zesíťovaný polymer podle nároku 1, **vyznačující se** tím, že zesíťovací prostředek je vyroben z (poly)ethylenglykol-di(N,N-dialyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)etheru.
9. Zesíťovaný polymer podle nároku 1, **vyznačující se** tím, že zesíťovací prostředek je vyroben z 1-alyloxy-2-hydroxy-3-N,N-dialylamino-propanu.
10. Zesíťovaný polymer podle jednoho z nároků 1 až 9, **vyznačující se** tím, že zesíťovací prostředky jsou přídatně alkoxylovány.
11. Zesíťovaný polymer podle nároku 10, **vyznačující se** tím, že zesíťovací prostředky jsou zreagovány s až 45 moly alkylenoxidu, přednostně s až 20 moly alkylenoxidu a zvláště přednostně s až 12 moly alkylenoxidu na mol hydroxylové skupiny.
12. Zesíťovaný polymer podle jednoho z nároků 1 až 11, **vyznačující se** tím, že zesíťovací prostředky, případně jejich směsi činí 0,01 až 3,0 % hmotn., přednostně 0,05 až 1,5 % hmotn. a zvláště 0,1 až 1,0 % hmotn., vztaženo na monomery.
13. Zesíťovaný polymer podle jednoho z nároků 1 až 12, **vyznačující se** tím, že dále obsahuje až 1 % hmotn., přednostně 0,01 až 0,8 % hmotn. a zvláště přednostně 0,05 až 0,4 % hmotn. dalšího zesíťovacího prostředku.
14. Zesíťovaný polymer podle nároku 13, **vyznačující se** tím, že další zesíťovací prostředek je tvořen trialkylaminem, N,N-methylenbisakrylamidem, kyselinou bis(akrylamido)-octovou, alyl(meta)akrylanem, trimethylolpropantriakrylanem, ethoxylovaným trimethylolpropantriakrylanem a

20.05.98

polyglykoldiakrylanem.

15. Zesíťovací polymer podle jednoho z nároků 1 až 14, **vyznačující se tím**, že monomery nesoucí nenasycené skupiny kyselin jsou ze skupiny kyselina akrylová, kyselina metakrylová, kyselina vinyloctová, kyselina vinylsulfonová, kyselina metalylsulfonová a kyselina 2-akrylanamido-2-methylpropansulfonová.
16. Zesíťovací polymer podle jednoho z nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje maximálně 40 % hmotn. dalších komonomerů ze skupiny (meta)akrylamid, (meta)akrylnitril, vinylpyrolidon, hydroethylakrylan a vinylacetamid, vztaženo na kyselé monomery.
17. Zesíťovací polymer podle jednoho z nároků 1 až 16, **vyznačující se tím**, že obsahuje až 30 % hmotn. vodou rozpustného polymeru, jako roubovacího základu, přednostně polysacharidy a/nebo polyvinylalkohol, vztaženo na množství monomerů.
18. Zesíťovací polymer podle jednoho z nároků 1 až 17, **vyznačující se tím**, že je na povrchu alespoň jednou zesíťován dalším zesíťovacím prostředkem.
19. Zesíťovací polymer podle nároku 18, **vyznačující se tím**, že další zesíťovací prostředek pro zesíťování povrchu je ze skupiny ~~polyoty~~ polyepoxydy, polyaminy nebo alkylenuhlčitany.
20. Zesíťovací polymer podle nároku 18 a 19, **vyznačující se tím**, že retence činí alespoň 30 g/g, příjem tekutiny za tlaku 49 g/cm² alespoň 20 g/g, permeabilita alespoň 10.10⁻⁷ cm³s/g a bobtnací tlak po 20 min. alespoň 600 g.

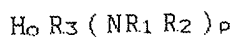
21. Zesíťovací polymer podle nároku 18, **vyznačující se tím**, že permeabilita GLP činí alespoň $15 \cdot 10^{-7}$ cm³s/g a přednostně alespoň $25 \cdot 10^{-7}$ cm³s/g.
22. Zesíťovací polymer podle jednoho z nároků 18 až 21, **vyznačující se tím**, že bobtnací tlak po 20 min. činí alespoň 900 g, přednostně alespoň 1000 g.
23. Zesíťovací polymer podle jednoho z nároků 18 až 22, **vyznačující se tím**, že příjem tekutiny při tlaku 49 g/cm² činí alespoň 23 g/g.
24. Způsob výroby zesíťovaného polymeru absorbujícího vodnaté tekutiny podle jednoho z nároků 1 až 17, **vyznačující se tím**, že se za použití zesíťovacích prostředků z vícenásobně nenasyčených aminoalkoholů a případně dalších zesíťovacích prostředků za přídavku látky tvořící radikály polymerací roztoku nebo suspenze polymerizuje vodnatý roztok z nenasyčených, částečně neutralizovaných monomerů nesoucích skupiny kyselin na hydrogel, rozmělní se, suší se, mele se a prosévá se.
25. Způsob podle nároku 24, **vyznačující se tím**, že se polymer zpracuje alespoň jedním zesíťovacím prostředkem k zesíťování povrchu a zesíťování povrchu se provádí při zvýšené teplotě.
26. Způsob podle nároku 25, **vyznačující se tím**, že se zpracování povrchu a zesíťování provádí více než jednou.
27. Použití polymerů podle nároků 1 až 23 v absorpčním prostředku pro vodu a vodnaté tekutiny.
28. Použití polymerů podle nároků 1 až 23 v prostředcích k

20.05.98

- 34 -

přijetí tělesných tekutin.

29. Použití polymerů podle nároků 1 až 23 jako komponent absorbujících vodu nebo vodnaté tekutiny v proudových nebo světlovodných kabelech. jako komponent v balících materiálech, jako meliorační prostředek a u rostlinného výtažku.
30. Použití polymerů podle nároků 1 až 23 v pěněných nebo nepěněných plošných útvarech absorbujících vodu nebo vodnaté tekutiny.
31. Použití polymerů podle nároků 1 až 23 jako nosné substance pro hnojiva nebo jiné účinné látky, které se po delším časovém intervalu opět rozloží do okolí.
32. Zesíťovací prostředek obecného vzorce I



R_1, R_2 : $CHR=CH-CH_2, H$

pro $o=0$ je $p=2$

R : H, CH_3

pro $o=1$ je $p=1$

R_3 : $R_a - C(H)_c (R_b) - CH_2$

R_a : monovalent pro $c=0$: H

divalent pro $c=1$: CH_2

OCH_2

$C_1 - O - (CHR-CHR-O)_d$ $d=1$ až 45

$C_1 = C_6 - CO - O - (CHR-CHR-O)_d$

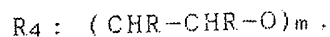
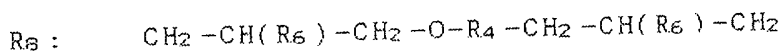
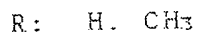
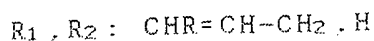
R_b : $R_7 H$

R_7 : $O, O(CHR-CHR-O)_n$ $n:1$ až 45 .

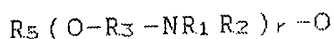
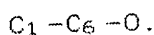
s pravidlem, že alespoň dva zbytky znamenají $R_1, R_2 CHR=CH-CH_2$.

33. Zesíťovací prostředek obecného vzorce II

20.05.98



m=1 až 45

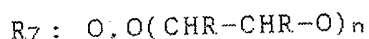
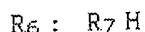
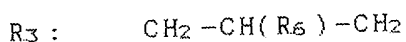


r=0: při použití diglycid sloučenin

r=1: při použití triglycid sloučenin

r=2: při použití tetraglycid sloučenin

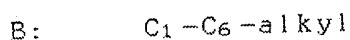
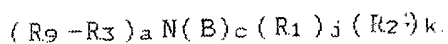
R₅: alkylenový zbytek z polyolu, eventuálně s jednou nebo dvěma funkčními skupinami OH, které mohou být zreagovány až 45 moly alkylenoxidu.



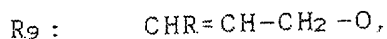
n: 1 až 45,

s pravidlem, že alespoň dva zbytky znamenají R₁, R₂ CHR=CH-CH₂.

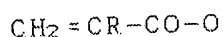
34. Zesilčovací prostředek obecného vzorce III



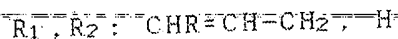
pro c=0 platí:



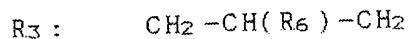
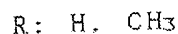
pro a=1 jsou j=1 a k=1



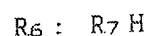
pro a=2 jsou j=1 a k=0



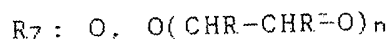
pro a=3 jsou j a k=0



pro c=1 platí:



pro a=1 jsou j=1 a k=0

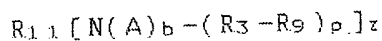


a=2 jsou j a k=0

n: 1 až 45

20.05.98

35. Zesíťovací prostředek obecného vzorce IV



pro $b=1$ je $p=1$

pro $b=0$ je $p=2$

$z=2, 3, 4$

A: H, C₁-C₆-alkyl

R₃: CH₂-CH(R₆)-CH₂

R₆: R₇H

R₇: O, O(CHR-CHR-O)_n n: 1 až 45

R: H, CH₃

R₉: CHR=CH-CH₂-O,

CH₂=CR-CO-O

R₁₁: di-, tri- nebo tetravalentní alkylenové zbytky z aminokomponent (smíchané nebo jednotlivé alifatické, cykloalifatické, aromatické, heterocyklické).

36. Zesíťovací prostředek podle nároků 1 až 6, 10, 11 a 32 až 35, **vyznačující se tím**, že aminové funkce jsou kvartovány.

37. Použití sloučenin podle nároků 32 až 35 k zesíťování a/nebo rozvětvení polymerů v roztoku nebo substanci.

JUDr. Petr KALENSKY
advokát

SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
SETEČKA ZELENÝ ČVORČÍK KALENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika