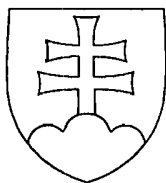


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 19.12.94
(31) Číslo prioritnej prihlášky: P 43 44 224.2
(32) Dátum priority: 23.12.93
(33) Krajina priority: DE
(40) Dátum zverejnenia: 09.04.97
(86) Číslo PCT: PCT/EP94/04221, 19.12.94

(21) Číslo dokumentu:

802-96

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 08J 9/10
// A 61L 15/00,
C 08F 220/06,
C 09K 17/00

(71) Prihlasovateľ: STOCKHAUSEN GmbH und Co.KG, Krefeld, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Chmelir Miroslav, Krefeld, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Zosieťované polyméry s pórovitou štruktúrou**

(57) Anotácia:

Polyméry na báze kyseliny akrylovej a jej derivátov so zvýšenou mierou absorpcie k vode, vodné roztoky a telesné tekutiny, postup ich výroby radikálovou polymerizáciou v podmienkach, keď sa získajú polyméry s poréznu štruktúrou a hustotou častíc v závislosti od stupňa napučania, takže častice polyméru môžu plávať na vode alebo vodných kvapalinách. Porézna štruktúra polyméru je tvorená dusíkom v ňom dispergovaným, pričom do vodného roztoku monoméru sa pridá najmenej jedna azozlúčenina ako iniciátor polymerizácie a nadúvadlo, ktorá má polčas najmenej 10 hodín pri teplote 30 až 120°C. Použitie týchto polymérov na absorpciu a/alebo retenciu vody a prenos vody a/alebo roztoku aktívneho činidla do okolitého média.

Názov: Zosieťované polyméry s pórčitou štruktúrou.**Oblasť techniky**

Predložený vynález sa týka zosieťovaných syntetických polymérov na báze kyseliny akrylovej a jej derivátov, ktoré majú vysokú absorpčnú kapacitu a zlepšenú mieru absorpcie pre vodu, vodné roztoky a telesné tekutiny. Predložený vynález sa ďalej týka postupu na ich prípravu pomocou radikálovej polymerizácie v podmienkach, ktoré majú za následok poréznu štruktúru a hustotu častíc, ktorá závisí na stupni napučania tak, že častice polyméru sa vznášajú vo vode alebo vodných kvapalinách. Predložený vynález sa ďalej týka použitia týchto polymérov na absorpciu a/alebo retenciu vody a na uvoľňovanie vody alebo vodných roztokov a/alebo roztokov aktívnej látky do okolitého prostredia.

Doterajší stav techniky

Rôzne patenty popisujú rôzne syntetické polyméry s absorpčnou kapacitou pre vodu a telesné tekutiny, napr. zosieťované polyméry a kopolyméry na báze kyseliny akrylovej alebo metakrylovej (U.S. 4 018 951; U.S. 4 066 583; U.S. 4 062 817; U.S. 4 066 583; DE-OS 26 13 135; DE-OS 27 12 043; DE-OS 28 13 634) alebo kopolyméry kyseliny akrylamidopropánovej (DE-PS 31 24 008). Tieto absorbenty sú prakticky nerozpustné vo vode a absorbujú v rovnováhe s vodnými kvapalinami niekoľkonásobok ich vlastnej váhy vody, moču alebo iných vodných roztokov. Niektoré patenty popisujú aj ďalšie iné vlastnosti syntetických absorbentov okrem vysokej absorpčnej kapacity kvapalín, napr. nízky obsah zvyškových monomérov, nízky podiel vo vode rozpustných súčastí a vysokú gélovú silu napučaných častíc polyméru.

U.S. 4 649 164 popisuje polyméry, ktoré majú poréznu štruktúru a sú na báze kyseliny metakrylovej. Získavajú sa z kopolymérových mriežok etylakrylátu/kyseliny metakrylovej s prídavkom zlúčenín schopných vylučovať oxid uhličitý, napr. hydrogenuhličitan sodný. Rakúsky patent AT 391 321 B popisuje zosieťované porézne akrylové polyméry, ktoré sa vyrábajú pridaním dusík obsahujúceho nadúvadla do roztoku monoméru. Podľa tejto metódy sa dusík obsahujúce nadúvadlo rozkladajúce sa na amoniak a oxid uhličitý pri 80 až 250 °C pridá do kyseliny akrylovej, buď pred alebo po polymerizácii. Kyselina akrylová sa neutralizuje v rozsahu 60 až 100 % pomocou NaOH, KOH alebo NH₃, a pridané množstvo dusík obsahujúceho nadúvadla zodpovedá zvýšeniu stupňa neutralizácie na 102 až 140 %. Ako nadúvadlá sa uvádzajú amónne soli anorganických alebo organických kyselín a močovina, pričom sa uprednostňuje uhličitan amónny. U.S. 5 118 719 tiež popisuje amónne a alkalické uhličitaný používané ako nadúvadlá, ktoré sa pridávajú do roztoku monoméru pred polymerizáciou. Vďaka rozkladu uhličitanov počas polymerizácie sa tvorí oxid uhličitý a spôsobuje vznik "mikrocelulárnej štruktúry" v hydrogéle. To môže vysvetliť zlepšenú mieru absorpcie pre kvapaliny alebo konečný produkt.

Použitie alkalických alebo amónnych uhličitanov pred polymerizáciou organických kyselín alebo počas nej podľa U.S. 4 529 739, U.S. 4 649 164, U.S. 5 118 719 má za následok tvorbu oxidu uhličitého počas neutralizácie roztoku monoméru. Keďže CO₂ má obmedzenú rozpustnosť v monomérovom roztoku a v polymérovej gélovej mase, do polyméru sa počas polymerizácie alebo sušenia môžu zabudovať len pomerne malé množstvá CO₂. Ani alternatíva podľa AT 391 321 B, t.j. pridanie nadúvadla do polymérového gélu pred sušením, nemá za následok žiaduci efekt pre povrchový účinok nasledujúceho spracovania. Táto metóda má tú nevýhodu, že pridané množstvo vody sa musí odstrániť počas sušenia. Ani nadbytočné použitie amoniaku nemá za následok vysoko porézne štruktúry v stave napučania gélu, keďže amoniak je ľahko rozpustný vo vode alebo vodných kvapalinách. Preto sa rozpúšťa počas napučievania a poréznosť hydrogelových častíc značne klesá. Navyše pridanie amoniaku a uhličitanu zvyšuje pH konečného produktu ďaleko nad 7 a to značne obmedzuje použiteľnosť produktov.

Vychádzajúc z vo vode rozpustných polymérov na báze kyseliny akrylovej popisuje WO 88/09801 výrobu zosieťovaného, speneného kopolyméru etylakrylátu/kyseliny akrylovej s mernou hustotou $0,20 \text{ g/cm}^3$. Konečný produkt sa vyrába vo vodnom prostredí a nasledujúce zosieťovanie a spenenie pri pridaní kroslinkovacieho činidla a nadúvadla, napr. hydrogenuhličitanu sodného, p-toluénsulfonylhydrazínu alebo azokrabamidu, sa uskutočňuje v jednom kroku. Nedostatkom tejto metódy je fakt, že je potrebná práca vo vodnom roztoku a že koncentrácia je obmedzená, napr. na 18 %-hm. pre vysokú viskozitu, aby sa zlepšila manipulácia s kopolymérom. Okrem toho sa vyžadujú veľké množstvá nadúvadla, napr. 27 %-hm. v pomere ku kopolyméru.

Ako je známe z AT 31 321 B, ako iniciátory polymerizácie sa normálne používajú veľmi malé množstvá azozlúčenín, napr. 0,056 % v pomere k monoméru. V prípade vyšších koncentrácií takých látok tvoriacich radikály bude mať nadbytok voľných radikálov za následok polyméry s nižšou molekulovou hmotnosťou a produkty s nedostatočnými absorpčnými vlastnosťami.

Ďalšou vlastnosťou známych polymérov schopných absorpcie vody alebo vodných kvapalín je fakt, že nemôžu plávať na hladine vody alebo vodných kvapalín v nenapučanom stave po absorpcii kvapaliny, pokiaľ neobsahujú pomocné činidlá, ako napríklad korkovú múku, ako je popísané v EP 0 285 404 B1.

Podstata vynálezu

Vzhľadom na uvedené bolo cieľom vyhnúť sa vyššie uvedeným nedostatkom a získať absorbenty s poréznu štruktúrou, dobrými absorpčnými vlastnosťami, obzvlášť zlepšenou mierou absorpcie, a nízkou priemernou celkovou hustotou jednotlivých častíc, aby častice polyméru, obzvlášť v stave napučania, boli schopné plávať na hladine vody.

Prekvapujúco sa zistilo, že vodou napučievateľé, zosieťované, časticové polyméry s poréznu štruktúrou a vysokou mierou absorpcie pre vodu a vodné kvapaliny a hustotou pod $1,0 \text{ g/cm}^3$ v napučanom stave a hustotou nad $1,0 \text{ g/cm}^3$ v suchom stave možno vyrobiť pri vyšších koncentráciách pomocou radikálovej polymerizácie vo vodnom roztoku použitím aspoň jednej azozlúčeniny súčasne ako

iniciátora polymerizácie a nadúvadla. Vhodné azozlúčeniny sú tie, ktoré majú polčas 10 hodín alebo viac pri teplotách pohybujúcich sa medzi 30 a 120 °C s výhodou teplotný interval 60 až 120 °C. Azozlúčeniny sa pridávajú do roztoku monoméru pred polymerizáciou. Uprednostňujú sa nasledujúce azozlúčeniny:

V napučanom stave vodou nasiakavé, kroslinkované, čiastočkové polyméry podľa predloženého vynálezu majú preferovanú priemernú hustotu častíc 0,900 až 0,999 g/cm³ a distribúciu veľkostí častíc v intervale 0,1 až 5,0 mm, obzvlášť 0,8 až 3 mm.

1. Azonitrilové zlúčeniny:

2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetylvaleronitril),
 2,2'-azobis(2-cyklopropylpropionitril),
 2,2'-azobis(2,4-dimetylvaleronitril),
 2,2'-azobis(2-metylpropionitril),
 2,2'-azobis(2-metylbutyronitril),
 1,1-azobis(cyklohexán-1-karbonitril),
 1-[(1-kyano-1-metyletyl)azo]formamid (2-(karbamoylazo)izobutyronitril, a
 2-fenylazo-4-metoxi-2,4-dimetylvaleronitril.

2. Azoamidínové zlúčeniny:

2,2'-azobis(2-metyl-N-fenylpropiónamidín)dihydrochlorid,
 2,2'-azobis[N-(4-chlórfenyl-2-metylpropiónamidín)dihydrochlorid,
 2,2'-azobis[N-(4-hydroxyfenyl-2-metylpropiónamidín)dihydrochlorid,
 2,2'-azobis[N-(4-aminofenyl-2-metylpropiónamidín)tetrahydrochlorid,
 2,2'-azobis[2-metyl-N-(fenylmetyl)-propiónamidín]dihydrochlorid,
 2,2'-azobis[2-metyl-N-2-propenylpropiónamidín]dihydrochlorid,
 2,2'-azobis(2-metylpropiónamidín)dihydrochlorid, a
 2,2'-azobis[N-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-propiónamidín)dihydrochlorid.

3. Cyklické azoamidínové zlúčeniny:

2,2'-azobis[2-(5-metyl-2-imidazolín-2-yl)propán]dihydrochlorid
 2,2'-azobis[2-(2-imidazolín-2-yl)propán]dihydrochlorid
 2,2'-azobis[2-(4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepín-2-yl)propán]dihydrochlorid
 2,2'-azobis[2-(3,4,5,6-tetrahydropyrimidín-2-yl)propán]dihydrochlorid
 2,2'-azobis[2-(5-hydroxy-3,4,5,6-tetrahydropyrimidín-2-yl)propán]dihydrochlorid

2,2'-azobis{2-[1-(2-hydroxyetyl)-2-imidazolín-2-yl]propán}dihydrochlorid, a
2,2'-azobis[2-(2-imidazolín-2-yl)propán].

4. Azoamidové zlúčeniny:

2,2'-azobis{2-metyl-N-[1,1-bis(hydroxymetyl)-2-hydroxyetyl]propiónamid},
2,2'-azobis{2-metyl-N-[1,1-bis(hydroxymetyl)etyl]propiónamid},
2,2'-azobis[2-metyl-N-(2-hydroxyetyl)propiónamid], a
2,2'-azobis(2-metylpropiónamid)dihydrát.

5. Alkylazo a iné azozlúčeniny:

2,2'-azobis(2,4,4-trimetylpentán),
2,2'-azobis(2-metylpropán),
dimetyl 2,2'-azobis(2-metylpropionát),
kyselina 4,4'-azobis(4-kyanovalérová), a
2,2'-azobis[(hydroxymetyl)propionitril].

Uprednostňovanými monomérmi sú kyselina akrylová, kyselina metakrylová, kyselina akrylamidometylpropánsulfónová, soli týchto kyselín, obzvlášť soli alkalické, alkalických zemín a amónne, ako aj akrylamid a metakrylamid. Vyššie uvedené monoméry možno použiť samotné na výrobu homopolymérov alebo vo vzájomnej zmesi pri výrobe kopolymérov. Pri výrobe kopolymérov možno vyššie uvedené monoméry použiť aj s inými vo vode rozpustnými monomérmi, ako napríklad vo vode rozpustnými polymerizovateľnými kyselinami, najlepšie kyselinou maleínovou, fumárovou, itakónovou alebo vinylsulfónovou, alebo soľami týchto kyselín. Ďalšími vhodnými monomérmi sú akrylonitril, metakrylonitril, vinylpyridín, vinylacetát, hydroxylovú skupinu obsahujúce estery polymerizovateľných kyselín, obzvlášť hydroxyetyl- a hydroxypropylestery kyseliny akrylovej a metakrylovej, ako aj aminoskupinu obsahujúce a amóniovú skupinu obsahujúce estery a amidy polymerizovateľných kyselín, ako sú dialkylaminoestery, obzvlášť dimetyl- a dietylaminoalkylestery kyseliny akrylovej a metakrylovej, ako aj trimetyl- a trimetylamóniumalkyl estery, ako aj zodpovedajúce amidy. Malé množstvá vo vode nerozpustných monomérov možno tiež dodatočne kopolymerizovať s vyššie uvedenými monomérmi. Napríklad estery kyseliny akrylovej a/alebo metakrylovej s C₁-C₁₀ alkoholmi, styrén a alkylované styreny. Podiel vo vode rozpustných

monomérov vo všeobecnosti predstavuje 80 až 100 %-hm. v pomere k celkovým monomérom. Podiel vo vode nerozpustných (hydrofóbných) monomérov dosahuje 0 až 20 %-hm. monomérov s výhodou do 10% hm. Polymerizáciu tiež možno úplne alebo čiastočne uskutočniť ako očkovanú polymerizáciu v prítomnosti iných polymérnych látok, ako napríklad oligo- a polysacharidov, alebo polyvinylalkoholu.

S využitím rôznych rozkladných vlastností možno tieto azozlúčeniny použiť v kombinácii. Koncentrácia nadúvadla v monomérovom roztoku činí 0,1 až 5,0 %-hm. s výhodou 0,2 až 2,0 %-hm.

Vodu absorbujúce polymérne absorbenty sa väčšinou získavajú použitím aspoň jedného zosieťukúceho monoméru. Zlúčeniny, ktoré obsahujú aspoň 2 alebo viac funkčných skupín, napr. dvojítých väzieb alebo epoxyskupín, a sú schopné zabudovať sa do rastúcich polymérových reťazcov počas polymerizácie, sa používajú ako zosieťovacie monoméry. Takto vznikajú kroslinky na rôznych miestach v polyméri počas polymerizácie alebo počas nasledujúcej reakcie funkčných skupín. Tieto kroslinky spájajú jednotlivé reťazce polyméru a spôsobujú, že častice polyméru v kvapaline napučievajú bez toho, aby sa rozpúšťali. Vlastnosti zosieťovaného polyméru sú určené chemickou štruktúrou zosieťovacieho činidla, počtom prepojení a tiež distribúciou v polymérových reťazcoch. Medzi príklady na zosieťujúce monoméry patria bi- alebo polyfunkčné monoméry, napríklad amidy, ako je metylénbisakrylamid alebo metylénmetakrylamid alebo etylénbisakrylamid, tiež estery polyolov, ako sú diakryláty alebo triakryláty, napr. butándiol- alebo etylénglykoldiakrylát, trimetylolpropántriakrylát, glycidylmetakrylát, glyceroltriglycidyl éter, vinylmetakrylát a alylzlúčeniny, ako sú alyl(met)akrylát, trialylkyanurát, dialylester kyseliny maleínovej, polyalylester, tetraalyloxyetán, trialylamín, tetraalyletyléndiamín, alylestery kyseliny fosforečnej alebo fosforitej, a kroslinkovateľné monoméry, ako sú N-metylolzlúčeniny amidov ako metakrylamid alebo akrylamid, a étery z nich odvodené. Podiel zosieťujúcich komonomérov činí asi 0,01 až 10 %-hm. s výhodou 0,10 až 2,0 %-hm. v pomere k celkovým monomérom. V prípade optimálneho zabudovania zosieťovacieho činidla do polyméru sa získa zosieťovaný polymér, v ktorom sú kroslinky distribuované pravidelne tak, že sa sotva nájdú nezosieťované oblasti, t.j. vo vode rozpustné, nízkomolekulové časti polyméru. Primeraná koncentrácia a pravidelná distribúcia prepojení v polyméri bude mať za

následok optimálnu retenčnú kapacitu pre vodu a vodné kvapaliny a optimálnu gélovú silu v napučenom stave.

Polymerizáciu možno spustiť pomocou redox katalytického systému ako iniciátora alebo pomocou fotopolymerizácie. Redox katalytický systém obyčajne pozostáva z dvoch zložiek, anorganickej alebo organickej peroxid obsahujúcej zlúčeniny a redukujúcej zložky, ako je siričitan, hydrogénsiričitan, tiosíran, kyselina sulfinová, kyselina askorbová a jej soli, meďnaté, železnaté a mangánaté soli. Medzi vhodné anorganické peroxidové zlúčeniny patria alkalické alebo amónne peroxidy, ako je peroxosíran draselný, peroxid vodíka alebo peroxomono- alebo difosforečná kyselina a jej soli, alebo organické peroxidy, ako benzoylperoxid, butyl hydrogenperoxid. Okrem zvyčajného dvojzložkového prvého iniciačného systému sa ďalej bude používať jedna alebo niekoľko azozlúčenín ako iniciátory a nadúvadlá. Pri fotopolymerizácii, ktorú možno iniciovať svetlom obsahujúcim UV, sa používajú takzvané fotoiniciátory, napr. benzoín alebo deriváty benzoínu ako benzoín éter, benzil, benzil ketál a iné deriváty, akrylové diazóniové soli alebo acetofenónové deriváty. Aj tu môžu použité nadúvadlá slúžiť ako iniciátory, kde dávka UV svetla je dôležitá pre polymerizáciu. Množstvá peroxid obsahujúceho komponentu a redukujúceho komponentu sú v rozmedzí 0,0005 až 0,5 %-hm. s výhodou 0,001 až 0,1 %-hm. v pomere k monomérovému roztoku. Množstvo fotoiniciátorov, ktoré nie sú azozlúčeninami, je v rozmedzí 0,001 až 0,1 %-hm. s výhodou 0,002 až 0,05 %-hm. v pomere k monomérovému roztoku.

Polymerizáciu možno vykonávať podľa známych metód v roztoku alebo v suspenzii. Uprednostňuje sa však polymerizácia vo vodnom roztoku, buď nekontinuálne v polymerizačnej nádobe alebo kontinuálne napríklad na nekonečnom páse podľa DE-PS 35 44 770. V prakticky adiabatickom priebehu polymerizácie sa získa vodný polymérový gél, keď sa použije vhodná počiatočná koncentrácia 15 až 50 %-hm. monomérov v pomere k monomérovému roztoku. Zvolením počiatočnej koncentrácie monoméru a nízkej počiatočnej teploty v rozmedzí od 0 do 50 °C s výhodou interval 10 až 25 °C, polymerizáciu možno uskutočniť tak, že maximálna teplota vo výslednom vodnom polymérovom géle je v rozmedzí 100 až 130 °C s výhodou 110 až 120 °C. Polymerizáciu možno uskutočniť pri normálnom alebo zvýšenom tlaku, pričom sa uprednostňuje normálny tlak.

V konečnej fáze polymerizácie je konzistencia výsledného polymérového gélu dostatočne silná na udržanie dusíka, ktorý vzniká v tejto výrobnej fáze počas čiastočného rozkladu iniciátora a nadúvadla ako jemne dispergovaný a uzavretý ako oddelené plynové bublinky pri zvýšených teplotách, napr. 100 až 120 °C; plynové bublinky majú pomerne malý objem a tlak možno aj zvýšiť.

Keď sa polymerizácia skončí, polymérový gél takto získaný sa drví a suší pri teplotách 100 až 240 °C s výhodou 120 až 180 °C. Počas sušenia sa pri týchto teplotách podiel nadbytočnej azozlúčeniny, ktorá sa nerozložila pre polymerizáciu, rozloží. Uvoľňujúci sa dusík je tiež uzavretý a držaný v suchom polyméri vo forme veľmi malých mikrobubliniek. Takto vznikne polymér, ktorý má veľmi poréznu štruktúru a priemerná celková hustota častíc polyméru získaných po mletí je pod hustotou samotného polyméru. Keď sa polyméry podľa predloženého vynálezu používajú spolu s vodou alebo vodnými kvapalinami, objem jemne dispergovaného plynu počas napučievania stúpa a tak sa získa napučaný hydrogél so zníženou gélovou silou v rovnovážnom stave. Priemerná celková hustota napučaných častíc súčasne kontinuálne klesá v závislosti na stupni napučania, kým sa nedosiahne hodnota menej ako 1,0 g/cm³. Častice polyméru, ktoré boli spočiatku ťažšie ako voda v tuhom suchom stave, sa nafúknu a plávajú v napučanom stave na hladine vody alebo kvapaliny.

Polyméry podľa predloženého vynálezu sa používajú vo výrobkoch pre absorpciu a/alebo retenciu vody a/alebo vodných kvapalín, obzvlášť telesných tekutín, ako je moč a krv, najvhodnejšie v jednorazových potrebách pre hygienické účely, ako sú plienky pre deti i dospelých, vložky a tampóny, ako aj pre medicínske účely. Okrem použitia ako kvapaliny absorbujúceho komponentu so zvýšenou mierou absorpcie v hygienických výrobkoch možno s výhodou použiť polyméry podľa predloženého vynálezu na nasledujúce účely:

- 1) Polyméry možno použiť na kontrolované a selektívne uvoľňovanie prídavných látok do iných materiálov; tieto látky boli zabudované do polyméru buď následne, napr. absorpciou, alebo sú už v polyméri prítomné, napríklad na dávkovanie liečiv, výživných látok, insekticídov a herbicídov do vodného prostredia, najlepšie vo veľkých vodných nádržiach, vodných bazénoch alebo vo veľkých objemoch

vody, ako napríklad vo vnútrozemských vodách alebo na mori. Ďalším príkladom je uvoľňovanie výživných látok pre vodné rastliny, alebo do rastového média pre pestovanie rastlín. Polyméry, ktoré plávajú na sladkej i slanej vode, možno selektívne použiť na kontrolu hmyzu, napr. proti larvám moskytov, alebo v distribúcii herbicídov, najlepšie na veľkých vodných objemoch. V tejto súvislosti sa aktívna zložka obsiahnutá v polyméri s výhodou distribuuje na vodnej hladine.

- 2) Vďaka svojmu veľkému povrchu môžu tieto polyméry nájsť obmedzené použitie v absorpcii a/alebo retencii látok rozpustených alebo dispergovaných vo vode. To platí aj pre vo vode čiastočne rozpustné alebo dokonca nerozpustné látky plávajúce na hladine vody.
- 3) Tieto polyméry možno použiť na výrobu absorpčných materiálov, v ktorých sa polyméry podľa predloženého vynálezu majú oddeľovať od iných, neplávajúcich materiálov (napr. celulóza, plasty, zemina, hlinky, atď.) pre rozdielne merné hmotnosti polymérov v napučanom stave, napríklad pri recyklovaní.

Ak sa polyméry podľa predloženého vynálezu používajú v absorpčných potrebách, absorpčné potreby sa mechanicky rozdrvia a dajú sa do vody alebo vodných kvapalín, a čiastočky polyméru sa oddelia v napučanom stave.

Medzi príklady látok vhodných pre zabudovanie do polymérov podľa predloženého vynálezu patria výživné látky pre rastliny, herbicídy, fungicídy, rôzne insekticídy, dezinfekčné látky, liečivá, antibakteriálne činidlá, voňavé látky do voňaviek, a iné, napríklad tie, ktoré sú popísané v DE 40 29 591 A1. Aktívne zložky môžu byť zabudované do polyméru priamym pridaním do monomérového roztoku za predpokladu, že sa nenaruší priebeh polymerizácie. V prípade, že tieto látky ovplyvňujú polymerizáciu, možno ich použiť buď počas polymerizácie alebo po jej skončení ich zabudovaním do získaného polymérového gélu. To je popísané napríklad v DE 40 29 591 A1, DE 40 29 592 A1, alebo DE 40 29 593 A1. Dodatočne sa môžu takýmto spôsobom zabudovať látky s hustotou pod $1,0 \text{ g/cm}^3$, ako mleté plasty alebo prírodné celulózové plasty alebo korková múka. Pre kontrolované uvoľňovanie aktívnych zložiek obsiahnutých v polyméri je vhodné, aby boli zabudované látky vo vode rozpustné. Na druhej strane, obzvlášť keď sa požaduje uvoľňovanie aktívnych zlúčenín do iných prostredí, možno použiť aj látky, ktoré sú

nerozpustné alebo čiastočne rozpustné vo vode. Dobrá dispergovateľnosť aktívnych látok môže byť dostatočná pre ich použitie podľa predloženého vynálezu. Predložený vynález bude podrobnejšie ilustrovaný na nasledujúcich príkladoch.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

V polymerizačnej nádobe sa najprv rozpustí 0,9 g metylénbisakrylamidu a 192 g akrylamidu v 500 g vody a zmieša sa s 84 g kyseliny akrylovej. Potom sa monomérový roztok neutralizuje 102 g roztoku hydroxidu draselného (45 %) ochladeným na 10 °C a prefúka sa dusíkom. Po pridaní roztokov katalyzátorov (1,6 g peroxidisíranu sodného, 0,2 g peroxidu vodíka (35 %) a 0,01 g kyseliny askorbovej) a 10 g 2,2'-azobis(2-metylpropiónamidín)dihydrochloridu použitého ako nadúvadla sa inicializovala polymerizácia. Dôkladné zmiešanie roztokov katalyzátorov s monomérovým roztokom je podmienkou pre homogénnu polymerizáciu v celom polymérovom bloku. Maximálna teplota 100 °C (v dobre izolovanej polymerizačnej nádobe) sa dosiahla do 10 minút. Po dokončení polymerizácie bol polymérový gél rozdrvený, vysušený pri 120 °C a pomletý na požadovanú veľkostnú frakciu. Získal sa zosieťovaný akrylátový/akrylamidový draselný kopolymér, ktorý mal poréznu štruktúru v dôsledku zachytených dusíkových bubliniek.

Preosiata frakcia veľkosti 1000 až 2000 μm sa použila na ďalšie skúmanie:

priemerná hustota častíc (suchých):	1,30 g/cm ³
priemerná hustota častíc (napučaných):	0,96 g/cm ³
plávanie vo vodovodnej vode:	100 % častíc po 1 h
	100 % častíc po 120 h
plávanie v 0,9 % roztoku NaCl:	100 % častíc po 1 h
	100 % častíc po 120 h
plávanie v morskej vode:	100 % častíc po 1 h
	100 % častíc po 24 h
	32 % častíc po 120 h

Absorpčná kapacita predstavovala 140 ml/g vodovodnej vody, 110 ml/g 0,9 % roztoku NaCl a 75 ml/g morskej vody.

Priemerná veľkosť častíc bola určená pyknometricky. Veľkosť častíc pre napučané častice, ktorá závisí na stupni napučania, bola určená po 1 hodine napučiavania.

Príklad 2

Polymerizácia sa uskutočnila s 20 g nadúvadla - 2,2'-azobis(2-metylpropiónamidín)dihydrochloridu - v tých istých podmienkach, ako v príklade 1. Po polymerizácii sa polymérový gél rozdrvil, vysušil pri 120 °C a pomlel na požadovanú veľkostnú frakciu. Získal sa zosieťovaný draslíkový kopolymér akrylátu/akrylamidu s poréznou štruktúrou a zachytenými dusíkovými bublinkami.

Preosiata frakcia veľkosti 1000 až 2000 μm sa použila na ďalšie skúmanie:

priemerná hustota častíc (suchých):	1,25 g/cm ³
priemerná hustota častíc (napučaných):	0,95 g/cm ³
plávanie vo vodovodnej vode:	100 % častíc po 1 h
	100 % častíc po 120 h
plávanie v 0.9 % roztoku NaCl:	100 % častíc po 1 h
	100 % častíc po 120 h
plávanie v morskej vode:	100 % častíc po 1 h
	100 % častíc po 24 h
	50 % častíc po 120 h

Absorpčná kapacita predstavovala 135 ml/g vodovodnej vody, 110 ml/g 0,9 % roztoku NaCl a 85 ml/g morskej vody.

Príklady 3 a 4

Polymerizácia sa uskutočnila za tých istých podmienok ako v príkladoch 1 a 2 a) s 2,9 g a b) s 10,0 g nadúvadla - 4,4'-azobis(4-kyanovalérovou kyselinou). Po polymerizácii sa polymérový gél rozdrvil, vysušil pri 120 °C a pomlel na požadovanú veľkostnú frakciu. Získal sa zosieťovaný draslíkový kopolymér akrylátu/akrylamidu s poréznou štruktúrou a zachytenými dusíkovými bublinkami.

Preosiata frakcia veľkosti 1000 až 2000 μm sa použila na ďalšie skúmanie:

a) priemerná hustota častíc (suchých):	1,40 g/cm ³
priemerná hustota častíc (napučaných):	0,995 g/cm ³
b) priemerná hustota častíc (suchých):	1,29 g/cm ³
priemerná hustota častíc (napučaných):	0,99 g/cm ³

plávanie vo vodovodnej vode:

a) 35 % častíc po 1 h

b) 85 % častíc po 1 h

Príklady 5 a 6

Polymerizácia sa uskutočnila za rovnakých podmienok ako v príkladoch 3 a 4 s tým rozdielom, že sa pripravil terpolymér akrylamidu, kyseliny akrylovej a kyseliny akrylamido(2-metylpropán)sulfónovej (AMPS) v pomere 70/28/02 mólových %. Do monomérového roztoku sa pridalo 5,0 g 4,4'-azobis(4-kyanovalérovej kyseliny) ako nadúvadlo. Po dokončení polymerizácie sa polymérový gél rozdrvil, vysušil pri 120 °C a pomlel na požadovanú veľkostnú frakciu. Získal sa zosieťovaný draselný akrylát/akrylamid/AMPS terpolymér s poréznu štruktúrou a zachytenými dusíkovými bublinkami. Várka sa opakovala dva krát, aby sa stanovila reprodukovateľnosť.

a) priemerná hustota častíc (suchých): 1,31 g/cm³

priemerná hustota častíc (napučaných): 0,985 g/cm³

b) priemerná hustota častíc (suchých): 1,33 g/cm³

priemerná hustota častíc (napučaných): 0,98 g/cm³

plávanie vo vodovodnej vode:

a) 80 % častíc po 1 h

b) 82 % častíc po 1 h

Príklady 7 a 8

Polymerizácia sa uskutočnila za tých istých podmienok ako v príklade 1 a) s 2,9 g a b) s 10,0 g nadúvadla - 2,2'-azobis[2-(2-imidazolín-2-yl)propán]dihydrochlorid. Po polymerizácii sa polymérový gél rozdrvil, vysušil pri 120 °C a pomlel na požadovanú veľkostnú frakciu. Získal sa zosieťovaný kopolymér s poréznu štruktúrou a zachytenými dusíkovými bublinkami.

Preosiata frakcia veľkosti 1000 až 2000 μm sa použila na ďalšie skúmanie:

a) priemerná hustota častíc (suchých): 1,49 g/cm³

priemerná hustota častíc (napučaných): 0,995 g/cm³

b) priemerná hustota častíc (suchých): 1,45 g/cm³

priemerná hustota častíc (napučaných): 0,99 g/cm³

plávanie vo vodovodnej vode:

a) 45 % častíc po 1 h

b) 58 % častíc po 1 h

Príklady 9 až 13

Polymerizácia sa uskutočnila za tých istých podmienok ako v príklade 1 s 2,9 g každého z nasledujúcich nadúvadiel:

- a) 2,2'-azobis[2-(4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepín-2-yl)propán]dihydrochlorid,
- b) 2,2'-azobis[2-(5-hydroxy-3,4,5,6-tetrahydropyrimidín-2-yl)propán]dihydrochlorid,
- c) 2,2'-azobis{2-[1-(2-hydroxyetyl)-2-imidazolín-2-yl]propán}dihydrochlorid, a
- d) 2,2'-azobis[2-metyl-N-(2-hydroxyetyl)propiónamid].

Po polymerizácii sa polymérový gél rozdrvil, vysušil pri 120 °C a pomlel na požadovanú frakčnú veľkosť. Získal sa zosieťovaný kopolymér s poréznu štruktúrou a zachytenými dusíkovými bublinkami.

Preosiata frakcia veľkosti 1000 až 2000 μm sa použila na ďalšie skúmanie:

priemerná hustota častíc (suchých):	a) 1,49 g/cm ³
	b) 1,54 g/cm ³
	c) 1,51 g/cm ³
	d) 1,54 g/cm ³
priemerná hustota častíc (napučaných):	a) 0,99 g/cm ³
	b) 0,99 g/cm ³
	c) 0,995 g/cm ³
	d) 0,995 g/cm ³
plávanie vo vodovodnej vode:	a) 62 % častíc po 1 h
	b) 58 % častíc po 1 h
	c) 45 % častíc po 1 h
	d) 32 % častíc po 1 h

Príklad 14

Do polymerizačnej nádoby sa najprv dalo 256 g kyseliny akrylovej rozriedenej 335 g vody a neutralizovanej 209 g hydrogenuhličitanu sodného. Potom sa v roztoku monoméru rozpustilo 1,8 g trietylamínu, monomérový roztok sa ochladil na 10 °C a prefúkal sa dusíkom. Po pridaní roztokov katalyzátorov (0,9 g peroxodisíranu sodného, 0,2 g peroxidu vodíka (35 %) a 0,01 g kyseliny askorbovej) a 8,8 g 4,4'-azobis(4-kyanovalérovej kyseliny) používanej ako nadúvadlo, sa začala

polymerizácia. Do 7 minút sa dosiahla maximálna teplota 103 °C. Po polymerizácii bol polymérový gél rozdrvený, vysušený pri 150 °C a pomletý na požadovanú veľkosť frakcie. Získal sa zosieťovaný homopolymér kyseliny akrylovej, čiastočne vo forme sodnej soli, s poréznou štruktúrou v dôsledku zachytených dusíkových bubliniek.

Preosiata veľkostná frakcia 850 až 2000 μm sa použila na ďalšie skúmanie:

priemerná hustota častíc (suchých):	1,70 g/cm ³
priemerná hustota častíc (napučaných):	0,99 g/cm ³
plávanie vo vodovodnej vode:	86 % častíc po 1 h 80 % častíc po 24 h
plávanie v 0.9 % roztoku NaCl:	65 % častíc po 1 h
plávanie v morskej vode:	60 % častíc po 1 h

Príklad 15

Polymerizácia sa uskutočnila za rovnakých podmienok ako v príklade 14 s použitím aj 8,8 g nadúvadla - 4,4'-azobis(4-kyanovalérovej kyseliny) - s tým rozdielom oproti príkladu 14, že monomérový roztok kyseliny akrylovej sa neutralizoval 310 g roztoku hydroxidu draselného. Po dokončení polymerizácie sa polymérový gél podrvil, vysušil pri 150 °C a pomlel na požadovanú veľkostnú frakciu. Získal sa zosieťovaný homopolymér kyseliny akrylovej, čiastočne ako draselná soľ, s poréznou štruktúrou a zachytenými dusíkovými bublinkami.

Preosiata veľkostná frakcia 850 až 2000 μm sa použila na ďalšie skúmanie:

priemerná hustota častíc (suchých):	1,63 g/cm ³
priemerná hustota častíc (napučaných):	0,97 g/cm ³
plávanie vo vodovodnej vode:	100 % častíc po 1 h 96 % častíc po 24 h
plávanie v 0.9 % roztoku NaCl:	95 % častíc po 1 h
plávanie v morskej vode:	80 % častíc po 1 h

Príklady 16 až 21

Do polymerizačnej nádoby sa najprv dalo 256 g kyseliny akrylovej rozriedenej 335 g vody a neutralizovanej 200 g roztoku hydroxidu sodného (50 %). Potom sa

rozpustilo 0,77 g triallylamínu v monomérovom roztoku, monomérový roztok sa ochladil na 10 °C, prefúkal sa dusíkom a polymerizácia sa spustila tým istým katalytickým systémom ako v príklade 14. Nasledujúca tabuľka 1 ukazuje pridané množstvá 2,2'-azobis(2-metylpropiónamidín)dihydrochloridu (ABAH) a 4,4'-azobis(4-kyanovalérovej kyseliny) (ABCVA). Maximálne teploty sa dosiahli do 7 až 12 minút. Po dokončení polymerizácie sa polymérové gély rozdrvili, vysušili pri 150 °C a pomleli na požadovanú veľkostnú frakciu. Takto pripravené zosieťované homopolyméry kyseliny akrylovej, čiastočne vo forme sodných solí, majú poréznu štruktúru, ktorá sa získala zachytením dusíkových bubliniek. Pre účely porovnania sa pripravil iný polymér s len 0,08 %-hm. ABAH, ktorý nemohol mať poréznu štruktúru vzhľadom na malé množstvo ABAH, ktorý sa úplne rozložil počas polymerizácie.

Preosiate veľkostné frakcie 150 až 850 μm sa potom použili na určenie miery absorpcie a absorpčnej kapacity podľa testu čajového vrečka.

Absorpcia kvapalín 0,2 g testovanej látky sa určila gravimetricky v čajovom vrečku po 15, 16 a 600 sekundách. Retenčná hodnota sa tiež určila gravimetricky po centrifúgovaní v centrifúge, napr. v komerčnej odstredivke na bielizeň, pri 1400 ot./min., hodnota sa potom vyjadrila na 1 g produktu. Ako testovacia kvapalina sa použil 0,9 % roztok NaCl.

Tabuľka 1: Závislosť miery absorpcie a absorpčnej kapacity na množstve pridaného ABAH alebo ABCVA

	Pridavok	Pridané množstvo	Čajové vrečko 15 s	Čajové vrečko 60 s	Retencia
		(%-hm.)	(g/g)	(g/g)	(g/g)
Príklad 16	ABAH	0,28	10,5	21,1	34,3
Príklad 17	ABAH	0,58	12,4	25,8	38,8
Príklad 18	ABAH	1,08	18,2	34,4	40,2
Príklad 19	ABCVA	0,2	10,2	16,7	32,9
Príklad 20	ABCVA	0,5	9,7	17,6	36,7
Príklad 21	ABCVA	1,0	10,1	27,7	41,0
Porovnanie	ABAH	0,08	8,1	13,1	33,6

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vodou napučiatelné, zosieťované, čiastočkové polyméry na báze kyseliny akrylovej a jej derivátov a s poréznu štruktúrou, vysokou absorpčnou kapacitou a vysokou mierou absorpcie pre vodu a/alebo vodné kvapaliny **vyznačujúce sa tým**, že porézna štruktúra sa tvorí dusíkom dispergovaným v polyméri a že polymérové častice v suchom stave majú hustotu nad $1,0 \text{ g/cm}^3$ a v napučanom stave majú hustotu pod $1,0 \text{ g/cm}^3$.
2. Vodou napučiatelné, zosieťované, čiastočkové polyméry podľa nároku 1 **vyznačujúce sa tým**, že polymérové čiastočky v napučanom stave majú priemernú veľkosť častíc $0,900$ až $0,999 \text{ g/cm}^3$ a že rozdelenie veľkostí častíc je v rozmedzí $0,1$ až 5 mm .
3. Vodou napučiatelné, zosieťované, čiastočkové polyméry podľa nároku 2 **vyznačujúce sa tým**, že veľkostná distribúcia častíc je v rozmedzí $0,8$ až 3 mm .
4. Vodou napučiatelné, zosieťované, čiastočkové polyméry podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3 **vyznačujúce sa tým**, že sú vybudované z aspoň jedného z nasledujúcich monomérov: kyselina akrylová, kyselina metakrylová, kyselina akrylamidopropánsulfónová, soli alkalické, alkalických zemín a amónne vyššie uvedených kyselín, ako aj akrylamid a metakrylamid.
5. Vodou napučiatelné, zosieťované, čiastočkové polyméry podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4 **vyznačujúce sa tým**, že sú vybudované ako kopolyméry z aspoň jedného z monomérov podľa nároku 4 a najmenej jedného z nasledujúcich monomérov: akrylonitril, metakrylonitril, vinylpyrolidón, vo vode rozpustná

polymerizovateľná kyselina a jej soľ, hydroxylovú skupinu obsahujúci ester polymerizovateľnej kyseliny, aminoskupinu a amóniovú skupinu obsahujúci ester a amid polymerizovateľnej kyseliny, a voliteľne iné monoméry čiastočne rozpustné vo vode, v podieloch do 20 %-hm. v pomere k celkovému množstvu monoméru, a z aspoň jedného kroslinkovacieho di- alebo polyfunkčného monoméru, a voliteľne očkovaného polyméru uvedených monomérov s oligosacharidmi a/alebo polysacharidmi a/alebo polyvinylalkoholom.

6. Vodou napučievateľné, zosieťované, čiastočkové polyméry podľa nároku 5 **vyznačujúce sa tým**, že sú vybudované z kyseliny maleínovej, kyseliny fumárovej, a/alebo kyseliny vinylsulfónovej ako vo vode rozpustnej polymerizovateľnej kyseliny.
7. Vodou napučievateľné, zosieťované, čiastočkové polyméry podľa nároku 5 **vyznačujúce sa tým**, že sú vybudované z hydroxyetyl- a hydroxypropylesteru kyseliny akrylovej a/alebo kyseliny metakrylovej ako hydroxylovú skupinu obsahujúceho esteru polymerizovateľnej kyseliny.
8. Vodou napučievateľné, zosieťované, čiastočkové polyméry podľa nároku 5 **vyznačujúce sa tým**, že sú vybudované z dialkylaminoesteru polymerizovateľnej kyseliny.
9. Vodou napučievateľné, zosieťované, čiastočkové polyméry podľa nároku 8 **vyznačujúce sa tým**, že sú vybudované z dimetyl- a dietylaminoalkylesteru kyseliny akrylovej a/alebo kyseliny metakrylovej.
10. Vodou napučievateľné, zosieťované, čiastočkové polyméry podľa nároku 5 **vyznačujúce sa tým**, že sú vybudované z trimetyl- a trimetylamóniumalkylesteru kyseliny akrylovej a/alebo kyseliny metakrylovej a príslušného amidu.

11. Vodou napučievateľné, zosieťované, čiastočkové polyméry podľa ktoréhokoľvek z nárokov 5 až 10 **vyznačujúce sa tým**, že obsahujú podiely monomérov, ktoré sú čiastočne rozpustné vo vode do 10 %-hm.
12. Vodou napučievateľné, zosieťované, čiastočkové polyméry podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 11 **vyznačujúce sa tým**, že sú vybudované z 80 až 100 %-hm., v pomere k celkovým monomérom, z vo vode rozpustných monomérov a z 0 až 20 %-hm. monomérov, ktoré sú len čiastočne rozpustné alebo nerozpustné vo vode.
13. Vodou napučievateľné, zosieťované, čiastočkové polyméry podľa nároku 12 **vyznačujúce sa tým**, že sú vybudované z čiastočne vo vode rozpustných alebo vo vode nerozpustných monomérov vinylacetátu, esterov akrylovej a/alebo metakrylovej kyseliny s C₁-C₁₀ alkoholmi, styrénom a/alebo alkylovanými styrénmi.
14. Spôsob výroby vodou napučievateľných, zosieťovaných, čiastočkových polymérov s poréznuou štruktúrou a vysokou mierou absorpcie pre vodu a/alebo vodné kvapaliny polymerizáciou vo vode rozpustných monomérov a voliteľne len čiastočne vo vode rozpustných alebo vo vode nerozpustných monomérov v množstvách do 20 %-hm. v pomere k celkovému množstvu monomérov, v prítomnosti najmenej jedného kroslinkovacieho di- alebo polyfunkčného monoméru, ako aj voliteľných oligosacharidov a/alebo polysacharidov a/alebo polyvinylalkoholu ako očkovacej bázy **vyznačujúce sa tým**, že vodný monomérový roztok obsahuje ako iniciátor polymerizácie a nadúvadlo jednu alebo niekoľko azozlúčenín s polčasom aspoň 10 hodín pri teplote 30 až 120 °C, s koncentráciou iniciátora polymerizácie a nadúvadla v pomere celkovému monomérovému roztoku 0,1 až 5,0 %-hm., a že polymérový gél sa rozdrví, vysuší pri 100 až 240 °C a pomelie sa, a že polymérový prášok sa roztrieď osievaním.

15. Spôsob výroby vodou napučievateľných, zosieťovaných, čiastočkových polymérov podľa nároku 14 **vyznačujúci sa tým**, že len čiastočne vo vode rozpustné monoméry, ktoré sa použijú v polymerizácii, sa použijú v množstve do 10 %-hm. v pomere k celkovému množstvu monomérov.
16. Spôsob výroby vodou napučievateľných, zosieťovaných, čiastočkových polymérov podľa ktoréhokoľvek z nárokov 14 až 15 **vyznačujúci sa tým**, že koncentrácia polymerizačného iniciátora a nadúvadla predstavuje 0,2 až 2,0 %-hm. v pomere k celkovému monomérovému roztoku.
17. Spôsob výroby vodou napučievateľných, zosieťovaných, čiastočkových polymérov podľa nároku 14 **vyznačujúci sa tým**, že polymérový gél sa suší pri 120 až 180 °C.
18. Spôsob výroby vodou napučievateľných, zosieťovaných, čiastočkových polymérov podľa ktoréhokoľvek z nárokov 14 až 17 **vyznačujúci sa tým**, že ako polymerizačný iniciátor a nadúvadlo sa použije 2,2'-azobis(2-metylpropionamidín)dihydrochlorid, 4,4'-azobis(4-kyanovalérová kyselina) alebo 2,2'-azobis[2-(4,5,6,7-tetrahydro-1H-diazepín-2-yl)propán]dihydrochlorid samotný alebo v zmesi s inými azozlúčeninami.
19. Spôsob výroby vodou napučievateľných, zosieťovaných, čiastočkových polymérov podľa nárokov 14 až 18 **vyznačujúci sa tým**, že polymerizácia sa vykonáva tak, že sa v polymérovom géle dosiahne teplota aspoň 100 °C.
20. Spôsob výroby vodou napučievateľných, zosieťovaných, čiastočkových polymérov podľa nároku 19 **vyznačujúci sa tým**, že polymerizácia sa vykonáva tak, že sa v polymérovom géle dosiahne teplota 110 až 120 °C.

21. Použitie polymérov podľa nárokov 1 až 13 vo výrobkoch pre absorpciu a/alebo retenciu vody a/alebo vodných kvapalín, ako aj pre použitia oblasti v medicíne.
22. Použitie polymérov podľa nároku 21 vo výrobkoch pre absorpciu a/alebo retenciu telesných tekutín.
23. Použitie polymérov podľa nárokov 21 a 22 vo výrobkoch na absorpciu a/alebo retenciu moču alebo krvi.
24. Použitie polymérov podľa nárokov 21 až 23 vo výrobkoch v absorpčných jednorazových potrebách pre hygienické účely.
25. Použitie polymérov podľa nároku 24 vo výrobkoch v plienkach pre deti i dospelých, vložkách a tampónoch.
26. Použitie polymérov podľa nárokov 1 až 13 pre absorpciu a/alebo retenciu vody a/alebo vodnej kvapaliny obsahujúcej aspoň jednu aktívnu látku, a pre nasledujúce uvoľňovanie vody a/alebo roztoku aktívnej zlúčeniny do okolitého prostredia, s hnojivami, prípravkami na ochranu rastlín, mikrobicídnyimi látkami, herbicídmi, insekticídmi, nematocídmi, farmaceutickými a kozmetickými aktívnymi látkami, farbivami, iluminantmi a voňavými látkami, ktoré sa používajú ako aktívne látky.
27. Použitie polymérov podľa nároku 26 na uvoľňovanie hnojív alebo prípravkov na ochranu rastlín do pôdy alebo vody pre rastlinné kultúry.
28. Použitie polymérov podľa nárokov 1 až 13 na uvoľňovanie insekticídov na kontrolu hmyzu.
29. Použitie polymérov podľa nároku 28 na kontrolu lariev moskytov na veľkých vodných plochách.
30. Použitie polymérov podľa nárokov 1 až 13 v absorpčných potrebách **vyznačujúce sa tým, že absorpčné potreby sa**

mechanicky rozdrvia a dajú do vody alebo vodných kvapalín a že polymérové čiastočky sa oddelia v napučanom stave.