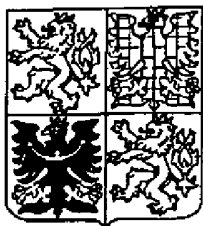


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 21.09.94
(32) 29.09.93
(31) 93/4333056
(33) DE
(40) 12.06.96

(21) 620-96

(13) A3

6(51)

A 61 L 15/24
C 08 F 220/02
C 08 F 265/02
C 08 J 3/24

(71) CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH,
Krefeld, DE;

(72) Brehm Helmut, Krefeld, DE;
Hartan Hans Georg, Kevelaer, DE;

(54) **Práškové polymery schopné absorbovat vodné
kapaliny, způsob jejich přípravy a jejich použití
jako absorbenty**

(57) Práškové, nerozpustné a vodou bobtnatelné zesítěné polymery absorbující vodu, vodné kapaliny či kapaliny ze sera vznikající z a) hmotnostně 55 - 89,8 % nenasycených polymerovatelných a kyselé skupiny obsahujících monomerů, neutralizovaných až do rozsahu nejméně 25 mol. %, b) hmotnostně 0 - 40 % polymerovaných, nenasycených monomerů, kopolymerovaných se složkou a), c) hmotnostně 0,1 až 5,0 % zesítujícího činidla, a d) hmotnostně 0 až 30 % polymeru, rozpustného ve vodě s tím, že hmotnostní množství složek a) až d) jsou vztažena na bezvodý polymer. Práškový polymer se potom zahřívá s nejméně bifunkční sloučeninou, reagující s kyselými skupinami, na teplotu 150 - 250 °C za povrchového zesíťení. Práškový polymer, který je již povrchově zesíťen, se ještě jednou upravuje povrchovým zesíťením za použití nejméně bifunkční sloučeniny, reagující s kyselými skupinami za teploty 150 - 250°C.

70

PRŮM.	ODRAD VÝZKUMNÝ ÚSTAV VÁŠKOVIC	29. II. 96	DOŠLO	015100	6.1.
-------	-------------------------------------	------------	-------	--------	------

Práškované polymery schopné absorbovat vodné kapaliny, způsob jejich přípravy a jejich použití jako absorbenty

Oblast techniky

Vynález se týká práškových, zesíťovaných polymerů, absorbujících vodu a vodné kapaliny, označovaných jako superabsorbenty, mající zlepšené savé vlastnosti i zlepšenou kapacitu zadržovat vodné kapaliny. Dále se vynález týká způsobu přípravy těchto polymerů a jejich použití k absorpci v případě předmětů sanitární povahy i na úseku techniky vůbec.

Dosavadní stav techniky

Superabsorbenty jsou zesíťované polymery, nerozpustné ve vodě, které jsou schopné za sání a tvorby hydrogelů absorbovat velká množství tělních tekutin, jako je moč či krev, či jiné další vodné kapaliny a to s tím, že podrží množství absorbované kapaliny za určitého tlaku. Se zřetelem k uvedeným charakteristikám absorpčních vlastností se takové polymery používají hlavně v sanitárních prostředcích, jako jsou například ručníky, pleny a ubrousky.

Superabsorbenty v tu dobu dostupné jsou zesíťované polyakrylové kyseliny nebo zesíťované roubované polymery ze škrobu a kyseliny akrylové, částečně neutralizované vodným roztokem hydroxidu sodného či draselného. V podstatě se práškové superabsorbenty připravují dvěma způsoby:

Podle prvního postupu se převede částečně neutralizovaná kyselina akrylová ve vodném roztoku za přítomnosti vícefunkčního zesíťovacího činidla radikálovou polymerací na gel, ten se rozdrtí na kousky, vysuší, semele a prosije na částičky požadované velikosti. Polymerování v roztoku se dá provádět kontinuálně či diskontinuálně. V patentové literatuře je široké spektrum různých možností se zřetelem na poměry koncentrací, teploty, povahu a množství zesíťovacího činidla a iniciátorů. Typické postupy lze nalézt například v patentových spi-

sech US 4 286 082, DE 27 06 135 a US 4 076 663.

Druhý postup zahrnuje inverzní, suspenzní a emulsní polymerování. Při takových postupech se částečně neutralizovaný roztok kyseliny akrylové disperguje v hydrofobním organickém rozpouštědle pomocí ochranných koloidů nebo emulgátorů a polymerování se zahájí přidáním radikálových iniciátorů. Po skončení polymerování se z reakční směsi ezeotropně vydestiluje voda, polymerovaný produkt se odfiltruje a vysuší. Zesíťující reakci lze provést přidáním polyfunkčního zesíťujícího činidla, které se rozpustí v roztoku monomeru, nebo polymerováním a/nebo reakcí vhodného zesíťujícího činidla či činidel s funkčními skupinami polymeru během produkčních stupňů. Podstata je popsána například v patentových spisech US 43 40 706, DE 37 13 601 a DE 28 40 010.

Zprvu byla hlavním faktorem při vývoji superabsorberů jen skutečně velmi vysoká sací kapacita ve styku absorberu s kapalinou; později se zjistilo, že důležité je nejen množství absorbované kapaliny, ale i stálost nabobtnalého gelu. Avšak absorbence, označovaná někdy jako bobtnatelnost či savost, dále sací kapacita na jedné straně a pevnost gelu na druhé straně znamenají protichůdné vlastnosti, jak je to známo z US 32 47 171 a US Re 32 649. Znamená to, že polymery se zvláště vysokou absorbencí se vyznačují malou pevností a stálostí nabobtnalého gelu, takže ten se deformuje ze určitého vynaloženého tlaku, jako je tomu třeba při tlaku hmotnosti těla, čímž se současně znemožní další absorbování kapaliny a její rozptýlení v gelu.

Podle US Re 32 649 je třeba zajistit vyvážený poměr těchto vlastností superabsorberů při výrobě plen a podobných výrobků, tedy mezi absorpcí kapaliny, přenosem kapaliny a suchém vzezření pleny ve styku s kůží. V této souvislosti má důležitost nejen kapacita polymeru se zřetelem na podržení kapaliny za následného tlaku po nasátí, ale i to, že kapaliny jsou nasávány i proti současně se projevujícímu tlaku, tedy během absorbování. To je případ v praxi, kdy osoba sedí či

leží na sanitárním zařízení nebo když se projevují střížní síly, například při pohybu noh. Tato specifická absorpční vlastnost se označuje, viz například EP 0 339 461 A jako absorpce za zatížení.

K dosažení superabsorpčních polymerů, majících požadované kombinační vlastnosti, tedy vysokou retenční kapacitu, vysokou gélovou stálost a pevnost a vysokou absorpenci za zatížení je třeba - a to je známo - upravovat práškové polymery v dalším stupni.

V patentových spisech EP 0083 022 B1, DE-OS 33 14 019 a DE 35 23 617 A1 je zvláště zdůrazňována úprava povrchově zesítujícím činidlem polymerů sloučeninami s nejméně dvěma funkčními skupinami, reagujícími s karboxylovými skupinami s tím, že jsou zvláště vyzdvižovány polyoly.

Podle DE 40 20 780 C1 se dosáhne zvýšené sací kapacity superabsorpčních polymerů zahříváním polymerovaného prášku s alkylenkarbonátem, což se provede za případného zředění vodou a/nebo alkoholem.

Avšak sekundární úprava práškových polymerů, sajících vodu, pomocí sloučenin schopných reagovat s více než jednou funkční skupinou polymeru se obvykle projeví poklesem sací kapacity. Podle EP 0 089 022 B1 a EP 0 450 923 A dojde k podstatně vyššímu snížení sací kapacity v souvislosti se sekundární úpravou, použije-li se při této úpravě příliš mnoho činidla.

Takže automaticky dojde ke snížení sací kapacity nebo retenční schopnosti, protože tato sekundární úprava je spojena s dalším zesítním polymerních částec, sajících vodu.

Podle postupů z DE 40 20 780 C1, EP 0 450 924 A a EP 0 338 461 A se připravují pryskyřice, bobtnatelné vodou a použijí se pro sekundární úpravu členěných polymerů, sajících vodu. Tyto pryskyřice mají zlepšenou sací kapacitu za zatížení a jejich retence se snižuje se zvyšovanou hustotou zesítnění a ze zvyšovaným tlakovým zatížením, například i 20 g/cm^2 na 60 g/cm^2 , a klesá z 26 g/g na 8 g/g .

Tato fakta jsou shrnuta v Tabulce 1 se zřetelem na koncentraci vrstvy. V takové souvislosti koncentrace vrstvy znamená množství superabsorbujícího polymeru v mg na povrchovou jednotku absorbujícího předmětu v cm^2 .

- Se zřetelem na zvyšující se poptávku a tlak na snížení velikosti a tloušťky sanitárních předmětů - to s estetických důvodů - a s přihlédnutím na aspekty okolí i ekonomické je možné například snížit velký objem péřové drti v plenách a zvýšit podíl superabsorberu současně. V takovém případě však superabsorber musí převzít další funkce se zřetelem na absorpci kapaliny a její přenos, což dříve byla záležitost péřové vložky.

T a b u l k a 1

Činidlo při úpravě		Retence (Čejkový sáček)	Absorpce za zatížení g/cm ²				
Druh	Množství		0	14	20	40	60
	%	g/g	g/g				
DE 40 20 780			Koncentrace vrstvy: 31,6 mg/cm ²				
Prášek A							
Příklad 9	EC ⁴⁾	45 ¹⁾		6 ²⁾			
10	EC	43		28			
11	EC	41		32			
12	EC	40		34			
13	EC	37		34			
EP A 04 50 924		32		32			
Prášek A 1			Koncentrace vrstvy: 5,2 mg/cm ²				
Příklad 1	GL ⁵⁾	54 ²⁾		10 ³⁾			
Prášek A 2		52		25			
Příklad 3	GL	62		9,5			
EP A 03 39 461		43		29			
Tab.3, příklad 1	bez údajů		42		26 ²⁾	13	8

Vysvětlivky k tabulce 1:

- 1) odstřeďováno 30 min., 0,9% NaCl
- 2) 60 min., 0,9 % NaCl
- 3) 30 min synth.moč
- 4) ethylenkarbonát
- 5) glycerol

Podstata vynálezu

Avšak použití běžných superabsorberů v plenách s podílem superabsorberu nad hmotnostních 40 nebo 60% je spojeno s podstatnými nevýhodami, jež dramaticky omezují možnost použití běžně dostupných produktů. Jev známý jako "gelové blokování", způsobený koagulováním gelu za současného snížení absorpční rychlosti i množství, zvláště za zvyšovaného zatížení, se musí brát v úvahu jako příčina uvedených nesnází. Podle toho bylo předmětem vynálezu připravit polymery, které by měly při použití jako superabsorbéry při výrobě plenek a pod. nebo jiných technických aplikacích při zvýšeném podílu polymeru vysokou sací kapacitu i za zatížení vyšších koncentrací vrstvy.

Takže bylo zjištěno, že vodou bobtnatelné polymery s vysokou retencí, se zvýšenou sací kapacitou i za zatížení nad 20 g/cm^2 jakož i s vysokou sací kapacitou za zatížení zvýšených koncentrací vrstev lze připravit, jestliže se vyjde z práškovaných ve vodě nerozpustných a zesíťovaných polymerů schopných absorbovat vodné nebo serové kapaliny, jako je krev, připravených z

- a) 55-99,9 hmotnostních % polymerovaných nenasycených polymerovatelných monomerů, obsahujících kyselé skupiny, které jsou neutralizovány v rozsahu nejméně 25 mol%,
- b) 0-40 hmotnostních % polymerovatelných nenasycených monomerů, kopolymerovatelných se složkou ad a)
- c) 0,1 - 5,0 hmotnostních % zesíťujícího činidla, a

d) 0-30 hmotnostních % polymeru, rozpustného ve vodě, s tím, že hmotnostní podíly a) až d) jsou míněny na formu bezvodého polymeru s tím, že se upraví povrchově zesíťujícím činidlem, reagujícím nejméně se dvěma funkčními skupinami polymerů, s výhodou kyselými skupinami za teploty 150 až 250°C a pak ještě upraví povrchově zesíťujícím činidlem v množství hmotnostně 0,1 až 5%, jež reaguje nejméně se 2 funkčními skupinami polymerů za přítomnosti hmotnostně 0,1 - 5% vody za teplot v rozmezí 150 až 250°C. Výhodnými kyselými skupinami polymerů jsou skupiny karboxylové.

Na rozdíl od pozorování, že dojde ke zhoršení absorpčních vlastností, pokud se hustota zesíťujícího činidla zvýší, postup podle tohoto vynálezu, zahrnující opakované působení povrchově zesíťujícím činidlem, vyústí v polymery, které - s největším překvapením - mají zvýšenou bobtnatelnost a savost jak za zvýšeného zatížení, tak i při zvýšené koncentraci vrstvy.

Polymer, absorbující vodu k použití při postupu dle tohoto vynálezu se připraví polymerováním hmotnostně 55 - 99,9% monomerů s kyselinými skupinami, jako jsou například kyseliny akrylová, methakrylová, 2-akrylamido-2-methylpropensulfonová nebo směsi uvedených monomerů. Kyselé skupiny monomerů se neutralizují v rozsahu nejméně 25 mol% a jsou pak přítomny například jako soli sodné, draselné či amoniové. Stupeň neutralizování činí s výhodou asi nejméně 50 mol%. Za zvláště výhodný lze označit polymer, vzniklý zesíťením kyseliny akrylové nebo methakrylové za neutralizování v rozsahu mol. 50 - 80%.

Další monomery, vhodné pro přípravu polymerů, absorbujících vodu, zahrnují hmotnostně 0 až 40% akrylamidu, methakrylamidu, hydroxyethylesteru kyseliny akrylové, dimethylaminoalkylesteru kyseliny (meth)akrylové, dimethyleminopropylakrylamidu, nebo akrylamidopropyltrimethylamoniumchloridu. Percentuální obsahy takových monomerů nad asi 40% vedou ke zhoršení sací kapacity polymerů.

Jako zesíťující činidlo se může použít každá látka, jež má v molekule nejméně dvě ethylenicky nenasycené dvojně vazby nebo jednu ethylenicky nenasycenou dvojnou vazbu a jednu funkční skupinu, jež reaguje s kyselými funkcemi. Jako příklady lze uvést: estery kyseliny akrylové a methakrylové s polyoly, jako jsou například: butandiolodiakrylát, hexandioldimethakrylát, polyglykoldiakrylát, trimethylolpropan-triakrylát nebo allylakrylát, dále diallylakrylamid, triallylamin, diallylether, methylenbisakrylamid nebo N-methylolakrylamid.

Pod pojmem polymery, rozpustné ve vodě v polymeru absorbujícím vodu, které mohou tamže být obsaženy v hmotnostním množství 0 až 30%, lze rozumět částečně nebo zcela zmýdelněné látky typu polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, škrob nebo deriváty škrobu, polyglykoly nebo polyakrylové kyseliny.

Molekulová hmotnost řečených polymerů nemá rozhodující význam za předpokladu, že jsou rozpustné ve vodě. Za výhodné polymery, rozpustné ve vodě, lze označit škrob, polyvinylalkohol nebo směsi takových. Výhodný obsah tekových ve vodě rozpustných polymerů v polymerech, absorbujících vodu, činí asi hmotnostně 1 až 5%, zvláště jsou-li to ve funkci rozpustných polymerů škrob a/nebo polyvinylalkohol. Polymery, rozpustné ve vodě, mohou být přítomny tamže jako roubované polymer, obsahující kyselé skupiny.

Navíc k polymerům, získaným zesíťujícím polymerováním částečně neutralizované akrylové kyseliny, se s výhodou používají ty, které navíc obsahují podíly roubované polymerovaného škrobu nebo polyvinylalkoholu.

Není zde žádné zvláštní omezení se zřetelem na tvar částecek použitého absorpčního polymeru. Polymer může být ve formě malých kuliček, jak se získají inverzní polymerací v suspenzi, nebo nepravidelně tvarovaných částecek, získa-

ných sušením a práškováním gelové hmoty, jak vznikla polymerním v rozpouštědle. Obvykle se pohybuje velikost částic v rozsahu mezi 20 až 2000 μm , s výhodou 50 až 850 μm .

Tepelná úprava jež je nutná při povrchově zesítujícím zpracovávání při reakci polyfunkčních skupin látky s práškovým polymerem se provádí za teplot v rozsahu 150 až 250°C, s výhodou 170 až 200°C.

Vhodná teplota záleží na tom či onom použitém činidlu i na době prodlení reakčních složek za zvolených reakčních podmínek.

Za teploty 150°C je třeba provádět tepelnou úpravu po několik hodin, zatím co při 250°C dostačí několik minut, například 0,5 až 5 minut k dosažení potřebných vlastností. Tepelná úprava při povrchovém zesítení se může provádět v běžných sušárnách či jiných vyhřívacích zařízeních, i rotačních, diskových a infračervených.

Úpravu povrchovým zesítením je třeba podle tohoto vynálezu opakovat, což lze provést za těchto podmínek, jako v prvním případě povrchového zasítení, nebo za podmínek modifikovaných.

Takže při první povrchové úpravě zesítením a při opakovaném postupu podle tohoto vynálezu se mohou použít stejné sloučeniny nebo jiné jako nejméně bifunkční sloučeniny, reaktivní s kyselinami skupinami. Za výhodné látky třeba pokládat polyoly, polyaminy, alkylenkarbonáty, to jako takové nebo ve směsi ze zesítujícími sloučeninami, jako jsou ethylenkarbonát, glycerol, kyselina dimethylpropionová, polyethylenglygol a triethanolamin, rovněž pokládané za výhodné. Sloučeniny, které se používají při povrchovém zesítení, lze použít ve formě vodných roztoků.

Činidla podle tohoto vynálezu mají tu vlastnost, že absorbují velká množství menstruační krve, moči či dalších tělních kapalin a to rychle, a právě z toho důvodu se hodí k použití jako vložky, pleny, sanitární osušky a ručníky nebo obvazové materiály.

Polymery s následnou dvojitou úpravou podle tohoto vynálezu se používají jako absorpční částičky při různých aplikacích, například smícháním s papírem, péřovou drtí nebo syntetickými vlákny, nebo tak, že se činidlo distribuuje do směsi papíru, péřové drti a nevlněných textilií, nebo se

~~tváří na nosičích za tvorby tkaniny.~~

Absorptivita a absorpční rychlost polymerů podle tohoto vynálezu za současně působícího zatížení stlačením je podstatně zlepšena ve srovnání s výchozími produkty. A protože látky podle tohoto vynálezu podržují absorbovanou kapalinu i za tlaku, používají se zvláště dobře a snadno. Jsou zvláště použitelné v koncentracích, jež jsou - se zřetelem na hydrofilní vláknitý materiál, jako je péřová drť - vyšší, než jak to bylo možno k současnému datu, to znamená dají se použít s menší náplní péřové drti a mají vynikající absorpční vlastnosti ve výrobcích, obsahujících hmotnostně 98-20% hydrofilních vláken a 2 až 80 hmotnostních %, s výhodou 15-70 hmotnostních % a nejvýhodněji 25 až 60 hmotnostních % absorbující pryskyřice.

Superabsorbéry, získané podle popsaných postupů, se vyznačují podstatným zlepšením z hlediska absorpční kapacity kapalin za zatížení, vysokou gelovou pevností a stálostí a vysokou retencí, jak to bylo dosaženo ve stejné době. Zvláště pak se dosahuje mimořádně vysoká počáteční rychlost absorpce kapaliny tak, že asi 80% z celkové kapacity je dosaženo jen za 15 minut.

Za retenčních hodnot více než 34 g/g polymerů podle tohoto vynálezu odpovídá sací kapacita nad 22 g/g pro roztok chloridu sodného koncentrace 0,9% za zatížení 40 g/cm². Za zatížení 60 g/cm² nad 18 g/g roztoku chloridu sodného koncentrace 0,9% se absorbuje.

Ve srovnání s polymery, jak byly popsány, jsou tyto rozdíly zcela zřejmé. Zdvojnásobí-li se zatížení povrchu a tlak činí 40 g/cm², pak polymery popsané v EP 0 339 461 se vyznačují sací kapacitou 9 g pro 0,9%ní roztok chloridu sodného na 1 g. U polymerů podle tohoto vynálezu jde o absorpci

nad 18 g/g.

Při praktickém testu stanovení absorptivity polymerů za zatížení se ukazuje při použití superabsorberů podle tohoto vynálezu zvýšená sací mohutnost za zvýšeného zatížení.

Polymery podle tohoto vynálezu s vysokou sací kapacitou nebo retencí v tom kterém případě mají ve srovnání se známými superabsorbery podstatně vyšší tlakové sání.

Dále pak jsou polymery podle tohoto vynálezu použitelné jako absorpční složky pro vodu a vodné kapaliny v kabelech vedoucích proud nebo přenášejících světlo, jako složky balících materiálů, při úpravě půdy i umělého podkladu pro pěstování rostlin.

Testovací postupy.

Pro charakterizování polymerů, absorbujících vodu, byla měřena retence i absorpce na zatížení pro roztok chloridu sodného (0,9%) a byl stanoven sací tlak.

a) Retence byla stanovována postupem testu s čajovým sáčkem, uveden je průměr 3 měření. Asi 200 mg polymeru se použije jako náplň čajového sáčku a ponoří se na 20 minut do roztoku 0,9% chloridu sodného. Pak se čajový sáček odstředí na odstředivce průměru 23 cm, 1400 otáček za minutu, 5 minut, dále pak se zváží. Jeden čajový sáček s náplní polymeru, absorbujícího vodu, se použije jako slepý pokus.

$$\text{Retence} = \frac{\text{hmotnost} - \text{slepý pokus}}{\text{počáteční hmotnost}} \quad \text{g/g}$$

b) Absorpce pro 0,9% roztok chloridu sodného za zatížení (tlak 20, 40 a 60 g/cm²) se stanoví podle postupu popsaného v EP 0 339 461 A, str.7.

Počáteční navážka superabsorberu se umístí ve válci s děrovaným dnem, prášek se zatíží pístem vynakládajícím tlak 20, 40 a 60 g/cm² v tom kterém případě. Válec se potom umístí v testovacím zařízení "Demand Absorbency Tester" a superabsorber se ponechá absorbovat roztok chloridu sodného

(koncentrace 0,9%) hodinu. Test se pak opakuje za použití dvojnásobného a trojnásobného navážení superabsorberu a za zatížení 40 g/cm^2 .

c) Stanovení sacího tlaku se provede použitím "Stevens L.F.R.A. Texture Analyser, C.Stevens and Son Ltd., Laboratory Division, St.Albans AL1 1 Ex Hertfordshire, V. Britanie.

Měřicí zařízení tvaru skleněného válce, jež je částí celého zařízení, má výšku 3,5 cm a průměr 2,5 cm. Podle toho kruhový povrch válce činí $4,91 \text{ cm}^2$.

Ze superabsorberu velikosti částicek 20-50 mesh se naváží 0,500 g do válce průměru 2,7 cm a přidá se 10 ml 0,9%ního roztoku chloridu sodného. Pak se tento odměrný válec upraví zvědacím zařízením tak, že vzdálenost spodního konce odměrného válce a povrchu vzorku v odměrném válci činí 12 mm. V důsledku roztažlivosti gelu se odměrný válec stlačí proti dvousměrné buňce, sledující tlak a zatížení se zaznamená v gramech.

d) Pro stanovení absorbence polymeru z matrice se kulatá vložka z péřové drti o průměru 6 cm a hmotnosti 2 g nasákne, položená v Petri-ho misce rozdílnými množstvími 0,9%ního roztoku chloridu sodného. Do válce z plexiskla o vnitřním průměru 25,8 mm se sítím ve spodní části (šíře otvorů 36 μm) se naváží 0,20 g polymeru a vše se zatíží zátěží o hmotnosti 106 g a průměru 25 mm. Celá sestava (válec, polymer a zátěž) se zváží (hodnota A) a umístí se doprostřed vlhké podložky. Po hodině se uvedená sestava převáží (hodnota B).

$$\text{Absorbence} = \frac{B - A}{0,20} \text{ g/g}$$

Příklady provedení výzkumu

Srovnávací polymer A

Polyakrylová kyselina, připravená polymerováním v roz-

toku, zesítěná triallylaminem a převedená do formy sodné soli v rozsahu 70 mol% se prosije na velikost částicek 90 až 850 μm po vysušení a semletí, načez se dodatečně upraví postupem dle DE 40 20 780 hmotnostně 1% 50%ního roztoku ethylenkarbonátu. Charakteristické údaje jsou uvedeny v tabulkách 2 a 3.

T a b u l k a 2

Retence (g/g)	Absorpce při zatížení			Sací tlak (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
39,5	28,0	16,0	9,5	440

T a b u l k a 3

Absorpce v závislosti na koncentraci vrstvy

Konc.vrstvy (mg/cm ²)	31,6	63,2	94,7
Absorpce za zatížení (g/g) při 40 g/cm ²	8,0	8,2	6,0

Příklad 1

Kontinuálně se přidává do lopatkové míchačky polymer A v množství 1.000 kg/hod a smíchá se s hmotnostně 1% 50%ního roztoku ethylenkarbonátu, který se přidává do míchačky pomocí jemně rozptylující trysky.

Pro tepelnou úpravu se 90 kg směsi za hodinu kontinuálně vnáší do sušičky vybavené rotačními disky za vyhřívání párou teploty 185°C. Potom se směs vychladí v kapalném loži; charakteristické hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5.

T a b u l k a 4

Retence (g/g)	Absorpce ze ztížení			Sací tlak (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
35,5	33,0	25,0	20,5	770

T a b u l k a 5

absorpce v závislosti na koncentraci vrstvy

Koncentrace vrstvy (mg/cm ²)	31,8	63,2	94,7
Absorpce ze zatížení (g/g) při 40 (g/cm ²)	25,0	20,5	16

Příklad 2.

Pomocí dvousložkové trysky, jako v příkladu 1, se kontinuálně přidává 1000 kg srovnávacího polymeru A do roztoku 2 kg glycerolu, 10 kg vody a 12 kg ethanolu s okemžitým silážováním.

Z práškovaného polymeru po úpravě povrchovým zesíťením se 80 kg kontinuálně během hodiny dávkuje do lopatkové míchačky, vyhřáté přehřátou párou na 180°C, vybavené srpově tverovanými míchadly, a po 30ti minutách následuje vychlazení vychlazenou přepravní šroubovnicí. Údaje pro uvedený práškový polymer jsou v tabulkách 6, 7 a 8.

T a b u l k a 6

Retence (g/g)	Absorpce za zatížení			Sací tlak (g)
	20 g/cm ²	40 g/cm ²	60 g/cm ²	
36,5	32	24	19	680

T a b u l k a 7

Absorpce za zatížení v závislosti na
koncentraci vrstvy

Koncentrace vrstvy /mg/cm ²)			
	31,6	63,2	94,7
Absorpce za zatížení (g/g) při 40 (g/cm ²)	24,5	21	15

T a b u l k a 8

Stanovení absorbence za zatížení
z matrice

	Polymer dle příkladu 2	Srovnávací polymer A
Roztok chloridu sodného v podložce	Množství roztoku chloridu sodného absorbované polymerem (g/g)	
(g)		
30	29,0	23,0
21	24,5	16,0
15	21,0	10,5
9	15,0	10,0

Srovnávací příklad B

Polyakrylová kyselina, připravená polymerováním v roztoku za přítomnosti hmotnostně 3% polyvinylalkoholu (přepočteno na akrylovou kyselinu) se zesítí trimethylolpropantriakrylát, a po převedení neutralizací na sodnou sůl do míry 70 mólů se proseje na velikost částic 120 až 500 μm po sušení a semletí.

Sekundární úprava práškovaného polymeru s krycí vrstvou hmotnostně 1% 50%ního vodného roztoku ethylenkarbonátu se provede v rotační trubkové peci dle DE 40 20 780. Získané údaje pro práškovaný polymer jsou v tabulce 9.

T a b u l k a 9

Retence (g/g)	Absorpce za zatížení			Sací tlak (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
42	27	12,5	9,0	380

Příklad 3

Srovnávací polymer B se promíchá ve vysokorychlostní míchačce s hmotnostně 2% roztoku 5 dílů polyethylenglykolu 300, 100 dílů vody a 5 dílů ethanolu (tyto kapalné podíly se přiklepávají), náčež se vše vyhřívá 60 minut v rotační trubkové peci, předehřáté na 180°C a vybavené odtahem par. Po ochlazení a prosetí, čímž se odstraní 0,6% podílu nad potřebnou velikost, má práškovaný polymer tyto charakteristické vlastnosti, viz tabulka 10.

T a b u l k a 10

Retence (g/g)	Absorpce za zatížení			Sací tlak (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
36	30,5	22	18	650.

JUDr. Petr KALENSKÝ
advokát

POLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELAR
VŠETEČKA A PARTNERI
Hájkova 2
10 00 Praha 2

PATENTOVÁ NÁROKY

ČJ.	615100
00310	29. 11. 96
OPAD	PRO MŠ S OVOČNÍ VLASTNOSTI
PŘÍL.	

1. Práškováný, nerozpustný a vodou bobtnatelný zesíťený polymer, absorbující vodu, vodné kapaliny či kapaliny z krevního sera, připravený z

a) hmotnostně 55-99,9% polymerovaných, nenasyce-
ných, polymerovatelných monomerů, obsahujících kyseliny sku-
piny, neutralizovaných v míře nejméně 25 mol%,

b) hmotnostně 0 - 40% polymerovaných nenasyčených
monomerů, kopolymerovatelných se složkou a),

c) hmotnostně 0,1 - 5,0 % zesíťujícího činidla, a

d) hmotnostně 0 - 30% polymeru, rozpustného ve vodě,

s tím, že hmotnostní množství složek a) až d) jsou
vztažena na bezvodý polymer, a práškováný polymer se zahřívá
s nejméně bifunkční sloučeninou, reagující s kyselými
skupinami na teplotu 150 - 250°C za zesíťení na povrchu,
vyznačující se tím, že práškováný polymer se ještě
jednou zpracovává povrchově aktivním činidlem použitím
hmotnostně 0,1 - 5% nejméně bifunkční sloučeniny, reagu-
jící s kyselými skupinami za teploty 150 až 250°C.

2. Absorbující polymer podle nároku 1, který
se vyznačuje retencí nejméně 34 g 0,9%ního roztoku chlori-
du sodného na g pryskyřice, absorpcí nejméně 18 g, s výho-
dou nejméně 20 g 0,9%ního roztoku chloridu sodného na g
pryskyřice za tlaku 60 g/cm² a absorpcí nejméně 12 g
0,9%ního roztoku chloridu sodného na g pryskyřice za kon-
centrace vrstvy nad 90 mg pryskyřice na cm², jakož i sacím
tlakem nejméně 600 g.

3. Absorbující polymer podle nároků 1 a 2, který
se připravuje z akrylové kyseliny, methakrylové kyseliny
a/nebo 2-akrylamido-2-methylpropensulfonové kyseliny jako
monomerů obsahujících kyselé skupiny.

4. Absorbující polymer podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, kdy se používají monomery, obsahující kyselé skupiny zneutralizované nejméně z 50 mol%.

5. Polymer, absorbující vodu podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, připravený z akrylové kyseliny, jež byla neutralizována v rozsahu 50-80 mol%.

6. Polymer, absorbující vodu podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, kdy se polymery, rozpustné ve vodě používají v koncentracích hmotnostně 1 až 5%.

7. Polymer, absorbující vodu podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, kdy se použije škrob a/nebo polyvinylalkohol jako polymery, rozpustné ve vodě.

8. Absorbující polymer podle kteréhokoli z nároků 1 až 7, kdy kyselými skupinami polymeru jsou skupiny karboxylové a opakovaná povrchová úprava zesíťujícím činidlem se provádí tímž zesíťujícím činidlem, jako při první úpravě.

9. Absorbující polymer podle kteréhokoli z nároků 1 až 7, kdy kyselými skupinami polymeru jsou skupiny karboxylové a opakovaná povrchová úprava zesíťujícím činidlem se provádí jiným činidlem, než tomu bylo při první úpravě nebo směsí těchto činidel.

10. Absorbující polymer podle kteréhokoli z nároků 1 až 9, kdy se jako povrchově zesíťující činidla používají polyoly, polyaminy či alkylénkarbonáty.

11. Absorbující polymer podle nároku 10, kdy se jako povrchově zesíťující činidlo používá ethylenkarbonát, glycerol, kyselina dimethylolpropionová, polyethylenglykol a triethanolamin a tato činidla se případně použijí ve formě vodných roztoků.

12. Způsob přípravy práškovaných, ve vodě neroz-

pustných zesíťených polymerů, absorbujících vodné kapaliny i kapaliny z krevního sera, tvořených z

a) hmotnostně 55 - 99,9% polymerovaných nenasycených a polymerovatelných monomerů, obsahujících kyselé skupiny, které se neutralizují v rozsahu nejméně 25 mol%,

b) hmotnostně 0 - 40% polymerovaných nenasycených monomerů, kopolymerovatelných se složkou a),

c) hmotnostně 0,1 - 5,0 % zesítujícího činidla, a

d) hmotnostně 0 - 30% polymeru, rozpustného ve vodě,

s tím, že hmotnostní množství složek a) až d) jsou vztažena na bezvodý polymer a potom se práškování polymer zahřívá s nejméně bifunkční sloučeninou, reagující s kyselými skupinami na teplotu 150 až 250°C,

vyznačující se tím, že se práškování polymer ještě jednou upravuje povrchově aktivním zesíťením za použití hmotností 0,1 až 5% nejméně bifunkční sloučeniny, reagující s kyselými skupinami za teplot 150 až 250°C.

13. Použití polymerů, absorbujících vodu podle nároků 1 až 11 k absorpci vody a vodných kapalin, zvláště při úpravě pro absorpci tělních kapalin.

14. Použití polymerů podle nároků 1 až 11 při výrobě zařízení k absorpci vody a vodných kapalin, obsahujících hydrofilní vlákna a hmotnostně 2 až 80% práškování polymeru, přepočteno na celkovou hmotnost.

15. Použití polymerů podle nároků 1 až 11 jako složka absorbující vodu nebo vodné kapaliny v kabelech pro vedení proudu či transmise světla, jako složka balících materiálů, jako prostředek ke zlepšení půdy či umělého podkladu pro pěstování rostlin.

JUDr. Petr KÁLENSKÝ
advokát

SPOLČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELAR
VŠETEČKA & PARTNERI
Hájkova 2