

(19)



(10) LT 3079 B

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **3079**

(21) Paraiškos numeris: **IP1560**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 07**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 07 15**

(45) Patento paskelbimo data: **1994 11 25**

(51) Int.Cl.⁵: **C08F 8/44,
C08F 291/06,
C08F 220/04,
C08L 33/02,
C08L 3/02,
C08L 29/04,
C08L 51/02,
B01J 20/26,
A61L 15/22**

(31,32,33) Prioritetas: **P 4244548.5, 1992 12 30, DE**

(72) Išradėjas:
**Helmut Klimmek, DE
Helmut Brehn, DE**

(73) Patento savininkas:
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, Baekerpfad 25, DE-47705 Krefeld, DE

(74) Patentinis patikėtinis:
Virgilija Adolfiną Draugellenė, 8, Tarpinė Co., Karoliniškių g. 24-152, 2044 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
**Miltelių pavidalo polimeras, jį slepiant absorbuojantis vandeninius skysčius bei kraują,
jo gavimo būdas ir panaudojimas tekstilės gaminiuose, skirtuose kūno higienai**

(57) Referatas:

Šio išradimo objektas yra miltelių formos, turintys erdvinę struktūrą, absorbuojantys vandeninius skysčius, o taip pat kraują, polimerai (superabsorberiai), sudaryti iš a) 55-99,9 svorio % polimerizuotų, nesočių, galinčių polimerintis, turinčių rūgštines grupes monomerų, kurie neutralizuoti ne mažiau kaip 25 moliniais %, b) 0-40 svorio % polimerizuotų nesočių, galinčių kopolimerintis su a), monomerų, c) 0,1-5 svorio % priemonės, sudarančios skersines jungtis, d) 0-30 svorio % vandenyje tirpaus polimero, kur kiekiai a)-d) yra skaičiuojami bevandeniams polimerams, besiskiriantys tuo, kad sumaišoma 100 dalių dalelių formos polimerų su vandeniniu tirpalu, kuriame yra daugiausia 10 dalių mažiausiai 10 %-nės fosforo rūgšties ir a) su 0,05-0,3 dalys junginio, kuris gali reaguoti mažiausiai su dviem karboksilinėmis grupėmis ir neturi molekulėje šarminių metalų druskas sudarančios grupės, ir/arba b) su 0,05-1 dalimi junginio, kuris gali reaguoti mažiausiai su dviem karboksilinėmis grupėmis ir turi molekulėje šarminių metalų druskas sudarančią grupę, ir pakaitinama iki 150-250°C temperatūros. Išradimą atitinkantys superabsorberiai pasižymi didele sulaikymo talpa, dideliu gelio stiprumu ir dideliu sugebėjimu sugerti po spaudimu ir gali būti pagaminti nenaudojant organinio tirpiklio bei naudojant nedidelį kiekį apdorojimo

LT 3079 B

priemonės, skirtos papildomam miltelių formos polimero paviršiaus apdorojimui. Be to išradimo objektas yra tokių polimerizatų panaudojimas tekstilės konstrukcijose kūno skysčių sugėrimui, kur šios konstrukcijos daugiausia susideda iš nuo 2 iki 80 svorio % superabsorbento ir likęs iki 100 % kiekis iš hidrofilinių pluoštų.

Išradimo objektas yra miltelių pavidalo, turintys erdvinę struktūrą polimerai (superabsorbentai), absorbuojantys vandeningus skysčius bei kraują, pasižymintys pagerintomis savybėmis, kalbant apie brinkimą ir vandeningų skysčių sulaikymo galimybes po apkrovimu, šių polimerų gavimo būdas bei jų panaudojimas tokiuose sanitarinės paskirties gaminiuose, kaip kūdikių vystyklai, o taip pat suaugusiųjų šlapimo nelaikymo, moterų higienos bei žaizdų uždengimo priemonių atvejais.

Superabsorbentai yra vandenyje netirpūs, turintys erdvinę struktūrą, polimerai, kurie, išbrinkdami ir sudarydami hidrogelius, gali sugerti didelius kiekius vandeningų skysčių ir tokių žmogaus kūno skysčių, kaip šlapimas ir kraujas, ir, esant tam tikram slėgiui, tuos skysčius išlaikyti. Dėka šių charakteringų absorbcijos savybių polimerai pagrindinai yra naudojami ruošiant sanitarinės paskirties gaminius, pvz. kūdikių vystykus ir moteriškus tamponus.

Dabartiniu metu prekyboje esančių superabsorbentų atveju kalbama apie turinčias erdvinę struktūrą poliakrilines rūgštis arba turinčius erdvinę struktūrą krakmolo-akrilinės rūgšties skiepytus kopolimerus, kuriuose karboksilinės grupės yra dalinai neutralizuotos natrio šarmu arba kalio šarmu. Miltelių formos superabsorbentai yra gaunami, iš esmės, dviem metodais.

Pagal pirmą metodą, vandeniniame tirpale dalinai neutralizuota akrilinė rūgštis, esant daugiafunkciniam junginiui, sudarančiam skersines jungtis, radikalinės polimerizacijos pasekoje yra pervedama į gelį, kuris gali būti susmulkintas, išdžiovintas, sumaltas ir išsijotas norimo dydžio dalelėmis. Polimerizacija tirpale gali būti vykdoma nepertraukiamu arba pertraukiamu būdu. Tipiški gamybos būdai yra aprašyti pvz. US

Nr. 4286082, DE Nr. 2706135 ir US Nr. 4076663 patentų aprašymuose (PA).

5 Antrasis metodas yra inversinis suspensinės ir emulsinės polimerizacijos būdas. Šiame procese vandeninis, dalinai neutralizuotos akrilinės rūgšties tirpalas, panaudojant apsauginius koloidus arba emulgatorius, yra disperguojamas hidrofobiniam, organiniam tirpiklyje, ir, panaudojant radikalinius inicijatorius, 10 yra pradedama polimerizacija. Pasibaigus polimerizacijai, iš reakcijos mišinio acetotropiškai pašalinamas vanduo, ir polimerinis produktas nufiltruojamas ir išdžiovinamas. Skersinių ryšių susidarymo reakcija gali būti vykdoma įvedant į polimero sudėtį daugiafunkcinį 15 skersinės jungtis sudarantį junginį, kuris ištirpinamas monomero tirpale, ir/arba gamybos stadijos metu reaguojant tinkamam skersinės jungtis sudarančiam junginiui su polimero funkcinėmis grupėmis. Gamybos būdo principas yra aprašytas pvz. US Nr. 4340706, DE 20 Nr. 3713601 ir DE Nr. 2840010 patentų aprašymuose (PA).

Kuriant superabsorbentus pradžioje pirmoje vietoje buvo vertinamas tik jų sugebėjimas labai išbrinkti kontakte su skysčiu, dar vadinamas laisvąja brinkimo talpa; 25 tačiau vėliau pasirodė, kad tai priklauso ne tik nuo absorbuoto skysčio kiekio, bet ir nuo išbrinkusio gelio tvirtumo. Absorbcinis pajėgumas, sugebėjimas išbrinkti, arba vadinamoji laisvoji brinkimo talpa, iš vienos pusės, ir turinčio erdvinę struktūrą polimero gelio stiprumas iš kitos pusės, atspindi priešingas savybes, 30 kaip tai jau žinoma iš US PA 3247141 ir vėliau iš US PA Re 32649. Tai reiškia, kad polimerai su ypatingai aukštu absorbciniu pajėgumu pasižymi tik nežymiu išbrinkusio gelio stiprumu, ko pasekoje gelis, 35 panaudojus spaudimą (pvz. kūno spaudimą), yra deformuojamas ir trukdomas tolimesnis skysčio pasidalinimas ir sugėrimas. Todėl pagal US PA Re 32649 vystyklų

- konstrukcijoje turi būti harmoningas tokių rūšių superabsorbentų santykis, užtikrinantis skysčių sugėrimą, skysčio transportą, vystyklų ir odos sausumą. Tuo pačiu tai prikauso ne tik nuo to, kad polimeras
- 5 vėliau suspaudus gali išlaikyti skystį, o po to vėl iš pradžių laisvai brinkti, bet ir nuo to, kad polimeras gali sugerti skysčius taip pat ir esant tuo pačiu metu priešpriešiniam spaudimui, t.y. skysčio absorbcijos metu, kaip tai vyksta praktinėmis aplinkybėmis, kai
- 10 kūdikis arba asmuo sėdi arba guli ant sanitarinės paskirties gaminio, arba kai, pavyzdžiui, pajudinus kojas pasireiškia pjaunamosios jėgos. Ši specifinė absorbcinė savybė EP 0339461 apibūdinama kaip sugėrimas po spaudimu.
- 15 Dėl suprantamų estetinių priežasčių ir dėl aplinkos apsaugos aspektų (atliekų tūrio sumažinimas) didėjanti tendencija gaminti vis mažesnius ir plonesnius sanitarinės paskirties gaminius gali būti įvykdyta tik
- 20 tokiu būdu, kad būtų mažinamas didelių tūrį užimančių pūkų kiekis vystykluose, tuo pačiu metu didinant superabsorbento kiekį. Tuo būdu superabsorbentas turi papildomai perimti skysčių sugėrimo ir transporto funkcijas, kurias prieš tai atliko pūkai.
- 25 Jei higienos gaminiuose, pvz. vystykluose, superabsorbento kiekis yra padidinamas iki 40 % arba net iki 60 % ir daugiau, prekyboje esantys superabsorbentai darosi praktiškai nenaudojami. Skysčio sugėrimas, ypač po
- 30 spaudimu, darosi per lėtas. Dalelės linkusios sudaryti "koaguluotą gelį". Taip atsiradę gelio barjerai blokuoja tolimesnį skysčio transportą. Šis fenomenas žinomas kaip "gel blocking".
- 35 Kad būtų galima pagaminti superabsorbuojančius polimerus, pasižyminčius tokia ypatinga savybių kombinacija, kaip didelis sulaikymo pajėgumas, didelis gelio

stiprumas ir didelis sugebėjimas sugerti po spaudimu, miltelių pavidalo polimerus reikia papildomai apdoroti.

5 Pagal GB 2119384A, apdorojant polimerus junginiais, turinčiais mažiausiai dvi funkcines grupes, kurios paviršiniame sluoksnyje gali reaguoti su dalelių formos polimero karboksilinėmis grupėmis, yra pasiekiamas žymus savybių pagerinimas.

10 DE OS 35 23 617 yra aprašytas miltelių formos polimero papildomą apdorojimo būdas daugiahidroksilui alkoholiu, kuris praskiestas, skiestas vandeniu ir (arba) organiniu tirpikliu, prieš reakciją aukštesnėje temperatūroje yra užnešamas ant miltelių formos polimero.

15

Pagal DE PA 4020780 po spaudimu superabsorbuojančio polimero pagerintas sugebėjimas išbrinkti yra pasiekiamas šildant polimero miltelius su 0,1-5 svorio % alkilenkarbonato, kuris yra užnešamas, esant reikalui, praskiestas vandeniu ir/arba alkoholiu.

20

Kaip DE OS 35 23 617, taip ir EP 04 50 924 AZ absorbuojančio polimero paviršiaus apdorojimas yra atliekamas polioliu, kuris, esant reikalui, yra skiedžiamas vandeniu ir/arba organiniu tirpikliu. Šioje publikacijoje išsamiai išnagrinėta apdorojimo priemonės praskiedimo vandeniu ir/arba organiniu tirpikliu reikšmė. Skiedžiant apdorojimo priemonę, galinčią reaguoti su polimero karboksilinėmis grupėmis, tik vandeniu, atsiranda didžiuliai technologiniai sunkumai. 25
Kontakte su vandeniu arba vandeniniu tirpalu miltelių pavidalo, vandenyje brinkstantis polimeras taip sukepa, kad darosi neįmanomu homogeninis apdorojimo priemonės pasiskirstymas ant dalelių paviršiaus. Jei nenorime atsisakyti vandens vandenyje brinkstančio, miltelių 30
pavidalo polimero sumaišymui su junginiu, kuris gali reaguoti su polimero karboksilinėmis grupėmis, tai, 35

norint paremti apdorojimo priemonės difuzijos į kietą medžiagą procesą, esame priversti daryti vandenį labiau inertišku, naudojant apdorojimo priemonės perteklių arba nereakcingą organinį tirpiklį. Darymas labiau inertišku organinio tirpiklio pagalba reiškia panaudojimą skysčių, kurie nebrinkina polimero; tai reiškia maišymo proceso su miltelių formos polimeru metu nevyksta sukepimas.

10 Specialistui yra žinomas sunkumas, homogeniškai sumaišyti mažą skysčio kiekį su miltelių pavidalo medžiaga, ypač jei reikia, kad kiekvienas atskiras grūdelis būtų padengtas tolygiai.

15 Didelis apdorojimo priemonės praskiedimas organiniu tirpikliu teigiamai atsilieptų apdorojimo priemonės pasiskirstymu ant miltelių formos polimero paviršiaus, tačiau, naudojant didesnius kaip 1 svorio % skysčių kiekius, susidaro šlapi polimero milteliai, kurie nepertraukiamuose procesuose užkemša transportavimo sistemas.

Didinant apdorojimo priemonės kiekį daugiau negu 1 svorio % pasiskirstymas yra pagerinamas, tačiau gaunami drėgni, lipnūs milteliai. Jei, norint pagreitinti apdorojimo priemonės difuziją į polimero grūdelį, prieš sumaišymo procesą prie apdorojimo priemonės yra pridedama daugiau vandens, negu tai reikalinga apie 50 % tirpalo pagaminimui, tai miltelių formos polimeras sukepa. EP 04 50 923 A2 aprašytame nepertraukiamame vandenyje brinkstančio polimero maišymo su apdorojimo priemonės tirpalu specialia sintetinė medžiaga dengtame maišytuve būde yra užkertamas kelias drėgniems polimero milteliams prilipti prie maišytuvo sienelių ir sumažinamos sąnaudos maišymo darbui, tačiau sumaišyto produkto elgsena nėra pagerinama.

Pagal EP-PS OO 83022 būdą vandenį turinčių gelio pavidalo polimero dalelių papildomas apdorojimas yra atliekamas organiniame tirpiklyje. Po mechaninio polimero atskyrimo seka džiovinimas, kurio metu
5 neišvengiamai susidaro kondensatas iš vandens ir organinio tirpiklio, kaip alkoholis, angliavandenilis, chloruotas angliavandenilis arba ketonas. Galų gale gautas kondensatas turi būti perdirbtas taip, kad tirpiklio sudedamosios dalys nepatektų į aplinką nei
10 per išpučiamą orą, nei per nutekamąjį vandenį.

Reziumavus, miltelių pavidalo, vandenyje brinkstančio polimero padengimui medžiaga, kuri turi būti pristatyta reakcijai prie kiekvienos atskiros dalelės paviršinio
15 sluoksnio, reikalingos šios sąlygos:

Apdorojimo priemonės kiekis turi būti pakankamas, kad galima būtų pasiekti tolygų polimero miltelių padengimą.
20

Vandens, kuris tarnauja kaip pagalbinė pasiskirstymo priemonė ir kaip apdorojimo priemonės nešėjas į polimero paviršinį sluoksnį, kiekis yra ribotas, nes kitaip įvyksta negrižtamas
25 polimero dalelių sukepimas.

Apdorojimo priemonės, vandens ir, esant reikalui, organinio tirpiklio bendras kiekis yra ribotas, nes kitu atveju susidaro šlapi, netakūs mišiniai.
30

Jei į vandenyje brinkstančio polimero ir apdorojimo priemonės maišymo procesą žiūrėti atskirai nuo bendro gamybos būdo, tai organinio tirpiklio panaudojimas kartu su apdorojimo priemone atrodo labiausiai
35 tikslingas. Šiuo atveju užtikrintai yra pasiekiamas apdorojimo priemonės ir ribotų vandens kiekių pasiskirstymas ant polimero miltelių. Taip pat ir

didesnių apdorojimo priemonės kiekių panaudojimas sąlygoja gerą pasiskirstymą ant polimero - taip pat ir esant vandeniui, - jei apdorojimo priemonė gali perimti organinio tirpiklio vaidmenį, t. y. trukdo miltelių pavidalo polimero sukepimui. Tačiau pagal EP 04 50 923 A2, panaudojant per didelius apdorojimo priemonės kiekius, gali stipriai sumažėti polimero brinkimo talpa.

10 Tačiau ir optimaliomis sąlygomis vykdant miltelių pavidalo, vandenyje brinkančio polimero ir, esant reikalui, skiedimo priemonės maišymo procesą reikia atsižvelgti į po to aukštesnėje temperatūroje vykstančią reakciją. Jei pagerintas superabsorbuojančio polimero savybės galima pasiekti papildomai esterinant ir/arba amidinant polimero karboksilines grupes, tai prasingiems reakcijos laikams reikalingos reakcijos temperatūros $> 150^{\circ}\text{C}$. Šiose temperatūrose šalia vandens, kurio 8-15 svorio % savyje turi pradinis polimeras, ir tirpiklio išgaruoja taip pat žymūs apdorojimo priemonės kiekiai, kurie turi būti pašalinti iš reaktoriaus (džiovintuvo), tam kad nelaukti, jog reaktoriuje vyktų kondensacija. Tikslinis antrinių garų transportas, reikalui esant, yra atliekamas prieš tai pašildytų praplovimo dujų pagalba, nes besikondensuojantys vandens garai gali sukelti miltelių formos polimero sukepimą ir besikondensuojanti apdorojimo priemonė gali sukelti miltelių formos polimero sukepimą ir išblukimą.

30 Vandens garai, garuojanti apdorojimo priemonė, oksidacijos produktai, likę monomerai, o taip pat kiti lakūs reakcijos vyksmo produktai bei organiniai tirpikliai iš išleidžiamų dujų yra pašalinami labai sunkiai, t. y. priverstinai patenka į orą arba nutekamąjį vandenį.

35

Išradimo tikslas yra pagaminti superabsorbentus, turinčius tokia savybių kombinaciją, kaip didelis sulaikymo pajėgumas, didelis gelio stiprumas ir didelis sugebėjimas sugerti po slėgiu, ir kurie gali būti
5 . pagaminti nenaudojant organinio tirpiklio bei naudojant nežymius kiekius apdorojimo priemonės, skirtos miltelių formos polimero papildomam apdorojimui.

Šis tikslas pasiekiamas, pasinaudojant 1 punkto
10 esminiais požymiais. Stebėtina pasirodė tai, kad naudojant fosforo rūgštį kaip skiediklį priemonei, su kuria yra apdorojamas absorberio smalos paviršius, gali būti gauti superabsorberiai su norima savybių kombinacija, žymiai sumažinant apdorojimo priemonės
15 kiekį.

Palankiausiai fosforo rūgštį naudoti kiekiais, ne didesniais kaip 10 dalių (toliau nurodytos visos dalys yra svorio dalys) 100-m dalių polimero ir naudojant
20 koncentraciją neviršyjančią 10 svorio %. Panaudojus jau 0,1 svorio % H_3PO_4 , apskaičiuotos polimero miltelių atžvilgiu, gaunami išradimą atitinkantys pagerinti superabsorbentai.

25 Pagal išradimą apdorojimo priemonėmis naudojami:

a) 0,05-0,3 dalys junginio, kuris gali reaguoti mažiausiai su dviem miltelių formos polimero karboksilinėmis grupėmis ir neturi šarminių metalų druskas sudarančios grupės, daugiausia polioliai, kaip etilenglikolis, propandiolis, polietilenglikolis, glicerinas ir alkilenkarbonatai, kaip etilenkarbonatas, ir/arba

b) 0,05-1 dalis junginio, kuris gali reaguoti
35 mažiausiai su dviem miltelių formos polimero karboksilinėmis grupėmis ir molekulėje papildomai turi rūgščių, šarminių metalų druskas sudarančią grupę, pvz.

polihidroksikarboninės rūgštys, kaip dimetilol-propioninė rūgštis (=2,2-bis(hidroksimetil)propioninė rūgštis).

- 5 Apdorojimo priemonė pagal b) turi tą privalumą, kad, vykstant reakcijai su miltelių formos polimero karboksilinėmis grupėmis ir susidarant druskoms paviršiniame polimero sluoksnyje, yra apribojamas jos lakumas.
- 10 Vandeni absorbuojantis polimerizatas, kuris gali būti panaudotas padengimui, yra gaunamas polimerizuojant 55-99,9 svorio % monomerus su rūgščiomis grupėmis, pvz. akrilo rūgštį, metakrilo rūgštį, 2-akrilamido-2-
- 15 metilpropansulfoninę rūgštį arba šių monomerų mišinius; ne mažiau kaip 25 moliniai % rūgštinių grupių yra neutralizuotos, pvz. kaip natrio, kalio arba amonio druskos.
- 20 Pagrindinai neutralizacijos laipsnis būna ne mažesnis kaip 50 molinių %. Ypatinę pirmenybę turi polimerizatas, sudarytas iš skersiniais ryšiais sujungtos akrilo arba metakrilo rūgšties, kuri neutralizuota iki 50-80 molinių %.
- 25 Iš kitų monomerų vandeni absorbuojančių polimerizatų gamybai gali būti naudojami 0-40 svorio % akrilamidas, metakrilamidas, hidroksietilakrilatas, dimetilamino-alkil(met)akrilatas, dimetilaminopropilakrilamidas arba
- 30 akrilamidopropiltrimetilamonio chloridas. Didesni kaip 40 % šių monomerų kiekiai blogina polimerizato sugebėjimą brinkti.
- 35 Skersinių ryšių erdvinės struktūros sudarytojais gali būti naudojami visi junginiai, turintys mažiausiai dvi etileno tipo nesočias dvigubas jungtis arba vieną etileno tipo nesočią dvigubą jungtį ir funkcinę grupę,

galinčia reaguoti su rūgštinėmis grupėmis, arba kelias funkcinės grupės, galinčias reaguoti su rūgštinėmis grupėmis. Kaip pavyzdžius galima paminėti: poliolių akrilatai ir metakrilatai, kaip butandioldiakrilatas, 5 heksandioldimetakrilatas, poliglikoldiakrilatas, trimetilolpropantriakrilatas arba alilakrilatas, dialilakrilamidas, triaililaminas, dialilo eteris, metilenbisakrilamidas arba N-metilolakrilamidas.

10 Vandeni absorbuojančiame polimerizate vandenyje tirpiaisi polimerais gali būti 0-30 svorio % dalinai arba pilnai muilinto polivinilo alkoholio, polivinilpirolodono, krakmolo arba krakmolo darinių, poliglikolių arba poliakrilo rūgščių. Šių polimerų 15 molekulinis svoris yra nekritinis, kol jie dar tirpsta vandenyje. Pirmenybę turintys vandenyje tirpūs polimerai yra krakmolas, polivinilo alkoholis arba šių polimerų mišiniai. Tokių vandenyje tirpių polimerų pirmenybę turintis kiekis vandeni absorbuojančiame 20 polimerizate sudarė 1-5 svorio %, visų pirmą tais atvejais, kai tirpūs vandenyje polimerai yra krakmolas ir/arba polivinilo alkoholis. Vandenyje tirpiaisi polimerais gali būti skiepyti kopolimerai, turintys rūgštines grupes.

25 Šalia polimerizatų, kurie gaunami vykdant dalinai neutralizuotos akrilo rūgšties erdvinę polimerizaciją, ypač naudojami tokie, kurie turi papildomus kiekius krakmalo arba polivinilo alkoholio skiepytų kopolimerų.

30 Dėl naudojamo absorberio polimerizato dalelių formos nėra specialių apribojimų. Polimeras gali būti rutuliukų formos, kurie gaunami inversinės suspensijos polimerizacijos būdu, arba netaisyklingų dalelių 35 formoje, kurios atsiranda džiovinant ir gaminant miltelius iš gelio masės, gaunamos polimerizacijos

tirpale būdu. Paprastai dalelių dydis būna tarp 20 ir 2.000 μm , pirmenybę turi dalelės 50 ir 850 μm .

Po padengimo atliekamas terminis apdorojimas vykdomas 5 150-250°C temperatūroje, pirmenybę turi 170-200°C temperatūra. Ji priklauso nuo išlaikymo laiko ir apdorojimo priemonės rūšies. 150°C temperatūroje terminis apdorojimas turi būti vykdomas daug valandų, tuo tarpu 250°C temperatūroje kelias minutes. - pvz. 10 0,5-5 minučių užtenka, kad galima būtų gauti norimas savybes. Terminis apdorojimas gali būti atliekamas įprastinėse džiovyklose ir krosnyse; kaip pavyzdžius galima paminėti: sukamąją krosnį, krosnį su maišančiomis mentimis, lėkštelinę džiovyklą ir infraraudoną 15 džiovyklą.

Išradimą atitinkantys polimerai netoli paviršiaus pasižymi labiau išvystyta erdvine struktūra ir sumažintu neutralizacijos laipsniu.

20 Pagal išradimą polimerai gali būti gaminami nepertraukiamu ir pertraukiamu metodu. Išradimą atitinkantys superabsorbentai gali būti pritaikyti plačiose panaudojimo srityse. Jei jie naudojami moterų 25 tamponuose ir vystykluose arba žaizdų uždengimui, tai jie pasižymi savybe greitai absorbuoti didelius kiekius menstruacinio kraujo, šlapimo ar kitų kūno skysčių.

Palyginus su pradiniais produktais, stipriai pagerintas 30 sugebėjimas absorbuoti ir absorbcijos greitis, tuo pačiu metu esant spaudimo apkrovai. Kadangi išradimą atitinkantys superabsorbentai išlaiko absorbuotus skysčius ir po slėgiu, tai jie yra ypatingai tinkami naudojimui. Jie turi pirmenybę naudojant didesnėmis 35 koncentracijomis - lyginant su hidrofiline pluoštine medžiaga pūkais - negu tai buvo imanoma iki šiol ir pasireiškia puikiomis absorbcinėmis savybėmis

konstrukcijose, turinčiose 98-20 svorio % hidrofilinių pluoštų ir 2-80 svorio % adsorberio dervos.

Atitinkantys išradimą papildomai apdoroti polimerai
 5 absorberių gaminiuose vartojami įvairiausiems
 panaudojimo tikslams, pvz. maišant su popieriumi,
 pūkais arba sintetiniais pluoštais arba paskirstant
 priemonę tarp substratų iš popieriaus, pūkų arba
 neaustinės tekstilės, arba performuojant medžiaga-
 10 nešėją į juostą.

Pagal aprašytą gamybos būdą gaunami superabsorberiai.
 nelauktai pasižymi žymiu skysčio sugėrimo po slėgiu
 pagerėjimu, turint omenyje greitį ir bendrą talpą, tuo
 15 pačiu metu esant dideliame gelio stiprumui ir dideliame
 sulaikymui, prie to yra pasiekiamas ypatingai didelis
 pradinis skysčio sugėrimo po slėgiu laikas, taip, kad
 jau po 15 minučių yra 80 % bendros talpos. Sugėrimas po
 slėgiu, kuris DE PS 40 20 780 ir EP A 03 39 461 yra
 20 pateikiamas kaip absorbcija under load (AVL), stipriai
 priklauso nuo apkrovos dydžio. Ten aprašytų polimerų
 0,9 %-tų natrio chlorido tirpalo sugėrimo talpa, esant
 apkrovai 20 g/cm^2 ($=0,28 \text{ psi} = 19.600 \text{ dyn/cm}^2$), lygi nuo
 26 iki 34 g/g . Pagal EP A 03 39 461 aprašytų polimerų
 25 sugėrimo talpa, esant apkrovai $0,56 \text{ psi}$, sudaro 13 g/g
 ir, esant apkrovai $0,85 \text{ psi}$, 8 g/g ; tai reiškia, kad
 papildomai apdoroti polimerai, esant apkrovai 0.85 psi ,
 sugeria tik tokį kiekį skysčio, kurį pagal DE PS 40 20
 780 sugeria papildomai neapdorotas, vandenyje
 30 brinkstantis polimeras po didesne apkrova.

Išradimą atitinkančių polimerų 0,9 %-io valgomosios
 druskos tirpalo sugėrimo talpa, esant apkrovai 40
 g/cm^2 , lygi mažiausiai 15 g/g , labiausia daugiau kaip
 35 18 g/g . Esant apkrovai 60 g/cm^2 , sugerto skysčio kiekis
 lygus daugiau kaip 12 g/g , labiausia daugiau kaip 15
 g/g . Tai yra netikėta, nes pagal DE PA 40 20 780,

norint padidinti AVL reikšmę (20 g/cm^2), reikia padidinti papildomo apdorojimo priemonės kiekį nuo 0,5 iki 1,5 svorio %. Tačiau šios priemonės pasekoje, ypač jei alkilenkarbonato tirpinimui kartu yra naudojamas ir vanduo, susidaro šlapias, pneumatiškai netransportuojamas mišinys ir vyksta per dideli išmetimai po to vykdomo terminio apdorojimo metu.

10 Tekstilės konstrukcijų, kurios naudojamos kūno skysčių sugėrimui, gamintojai siekia sumažinti didelį turį užimančių pluoštų kiekį ir didinti superabsorberio kiekį. Tačiau toliau tekstilės konstrukcijos turi sugebėti po apkrovimu išlaikyti tekstiliniame apvalkale daleles, išbrinkusias po skysčio sugėrimo. Kadangi 15 tekstilės konstrukcija, skirta kūno skysčių sugėrimui, yra didelio porėtumo struktūra, pro kurios poras veikiant spaudimui gali ištrykšti minkštas, išbrinkęs gelis (leakage), tai išskyla uždavinys pagaminti vandenyje brinkstančius polimerus, pasižyminčius 20 atsparumu spaudimui.

Išradimą atitinkantys polimerai pasižymi ne tik padidinta 0,9 %-io natrio chlorido tirpalo absorbcija po slėgiu, bet ir didele kraujo sugėrimo talpa bei 25 greitesniu kraujo pasiskirstymu tekstilės konstrukcijoje po slėgiu. Todėl polimerai ypatingai tinka kaip absorbcinės priemonės moterų tamponuose, kadangi jie pasižymi savybe po svorio apkrova greitai sugerti tokius kūno skysčius, kaip kraujas. Kraujo absorbcijos greitis, tuo pačiu metu esant spaudimo apkrovai, yra 30 žymiai didesnis, negu žinomų produktų.

Praktikoje modeliuojamo testo, skirto polimerų siurbiamųjų savybių nustatymui po spaudimu, pagalba 35 galima parodyti, kad superabsorbentai - taip pat ir EP A 03 39 461 aprašyti polimerai-, kurie, esant apkrovai 20 g/cm^2 , pasižymi didele siurbiamąja galia, esant

5 apkrovai 60 g/cm^2 , žymiu mastu praranda sugebėjimą išbrinkti. Toliau testas rodo, kad vandenyje brinkstantys polimerai, kurie, esant apkrovai 20 g/cm^2 , turi vienodą sulaikymo ir sugėrimo sugebėjimą, esant didesnei apkrovai, gali skirtis pagal savo siurbiamąją galią.

10 Išradimą atitinkantys polimerai, esant apkrovai 20 g/cm^2 , gali sugerti iš tekstilės konstrukcijos panašiai tokį patį skysčio kiekį, kaip ir neapkrautame būvyje. Tai reiškia, kad pvz. vaikiško kūno spaudžiamo vystyklo pūkų sluoksnis užtikrinčiau ir greičiau išdžiūna, ir to pasėkoje drėgmė yra izoliuojama nuo odos.

15 Dinaminis spaudimo padidėjimas, kuriuo pasižymi vandenyje brinkstantys polimerai brinkimo procese, vadinamas brinkimo spaudimu. Brinkimo metu šis slėgis auga, kol nenusistovi pusiausvyra tarp elektrostatinių jėgų polimere ir išorinių mechaninių jėgų.

25 Išradimą atitinkantys polimerai pasižymi iki keturių kartų padidintu brinkimo spaudimu, palyginus su prekyboje esančiais, žinomais superabsorbentais. Pirmenybę turi vandenyje brinkstantys polimerai, kurių brinkimo spaudimas yra 400 g ir ypatingą pirmenybę turi brinkstantys polimerai, kurių brinkimo spaudimas yra daugiau nei 600 g , esant brinkimo plotui 4.91 cm^2 .

30 Išradimą atitinkantys polimerai yra išbandomi taip:

Išbandymo metodai

35 Vandeni absorbuojančių polimerizatu charakterizavimui buvo matuoti $0,9 \%$ -io NaCl tirpalo sulaikymas (TB) ir sugėrimas po spaudimu (AUL), o taip pat defibrinto avių kraujo sugėrimo talpa ir absorbcijos greitis.

a) Sulaikymas buvo matuotas arbatos maišelio metodu ir pateiktas kaip trijų matavimų vidutinė reikšmė. Apie 200 mg polimerizato užlydoma arbatos maišelyje ir 20 minučių pamerkiama į 0,9 %-nį NaCl tirpalą. Po to arbatos maišelis 5 minutes centrifuguojamas centrifūgoje (23 cm diametras, 1.400 aps/min) ir pasveriamas. Tuščias bandymas buvo atliekamas su arbatos maišeliu be vandenį absorbuojančio polimero.

$$\text{Sulaikymas} = \frac{\text{svoris po bandymo} - \text{tuščias bandymas}}{\text{svoris prieš bandymą}}$$

b) 0,9 %-nio NaCl sugėrimas po spaudimu (apkrova 20, 40, 60 g/cm²) buvo nustatomas pagal EP 03 39 461, psl. 7, aprašytą metodą:

Į cilindrą su sieto formos dugnu įdedamas pasvertas superabsorbento kiekis ir milteliai spaudžiami punsonu, kuris duoda 20, 40 arba 60 g/cm² apkrovą. Po to cilindras pastatomas ant Demand-Absorbency-Tester (DAT), kur superabsorberis 1 valandą sugeria 0,9 %-nį NaCl tirpalą.

c) Sugėrimo talpos nustatymui apie 200 mg polimero užlydoma arbatos maišelyje ir 60 minučių pamerkiama į defibrintą avies kraują ir po to pasveriamas. Apskaičiavimai atliekami kaip a) punkte.

d) Ant 6 cm x 20 dydžio celiuliozės audinio (svoris 48,8 g/m²) tolygiai išbarstomas 1 g polimero, audinys uždengiamas tokio paties dydžio audiniu ir 100°C temperatūroje presuojamas, esant apkrovai 400 g/cm².

Bandomoji juostelė padedama tarp dviejų stiklo plokščių, iš kurių viršutinės plokštės viduryje yra

kiaurynė. Į kiaurynę įklijuotas 5,5 cm ilgio ir 2,2 cm vidinio diametro vamzdelis. Ant viršutinės plokštės yra uždedamas toks svoris, kad bandomoji juostelė būtų po 30 g/cm² apkrova. Žarniniu siurbliu 5 cm³ defibrinto 20°C temperatūros avies kraujo per 30 sekundžių yra supilama į vamzdelį ir nustatomas susigėrimo laikas.

e) Brinkimo slėgis Q yra nustatomas naudojant Stevens L.F.R.A. Texture Analyser, C. Stevens and Son Ltd, Laboratory Division, St. Albans AL 1 1Ex Hertfordshire, Anglija.

Prietaisui priklausantis cilindrinis matavimo kūnas yra 3,5 cm aukščio, jo diametras 2,5 cm. Tuo būdu cilindro apskritimo ilgis yra 4,91 cm.

Į atitinkamą 2,7 cm diametro matavimo cilindą atsveriama ir supilama 0,500 g superbento 20-50 mesh frakcijos ir užpilama 10 ml 0,9 %-niu NaCl tirpalu. Po to laborantas kelia matavimo cilindą tol, kol atstumas tarp matavimo kūno cilindro apatinio galo ir matavimo cilindre esančio bandinio pasidaro lygus 12 mm. Išsiplečiant geliui, matavimo cilindras yra spaudžiamas viršun į dvipusės jėgos matavimo celę; prietaisas pateikia duomenis gramais.

Žemiau pateikti pavyzdžiai išsamiau paaiškina išradimą:

Pavyzdžiai

30

A) Mišinio iš polimero A ir apdorojimo priemonės gavimas

Polimerizacijos tirpale būdu gauta miltelių pavidalo, trimetilolpropantriakrilato pagalba sujugta skersinėmis jungtimis, poliakrilo rūgštis, kurios 70 molinių % pradžioje buvo neutralizuota iki natrio druskos, po

malimo buvo išsėjota nuo 90 iki 850 μm dydžio dalelėmis (polimeras A).

TB (sulaikymas): 36 g/g vandens kiekis: 10,4 %.

5

Polimeras nepertraukiamai, 1.000 kg/h greičiu, pilamas į mentinį maišytuvą (750 aps/min) ir sumaišomas su apdorojimo priemone. Po to mišinys patenka į transportavimo sistemą ir transportuojamas į surenkamąjį rezervuarą. Įvertinami esminiai požymiai ir, tuo pačiu, kietai-skysto mišinio elgsena transportuojant ir laikant.

10

1 lentelė

15

Pavyzdžiai	Apdorojimo priemonė			Kietai-skystas mišinys	
	%	%	%	Išvaizda	Elgsena
1 palyginimas	0,5 EC	0,5H ₂ O	-	sausas	birus
2 palyginimas	1,0 EC	1,0H ₂ O	-	drėgnas	sukepęs
3 palyginimas	0,25EC	0,25H ₂ O	-	sausas	birus
4 palyginimas	0,5 Gl	0,5H ₂ O	-	drėgnas	sukepęs
5 palyginimas	0,25Gl	0,25H ₂ O	1,0Et	drėgnas	birus
1 pavyzdys	0,1EC	1,0H ₃ PO ₄		sausas	birus
2 pavyzdys	0,1Gl	0,6H ₃ PO ₄	0,3H ₂ O	sausas	birus

EC: etilenkarbonatas

Gl: glicerinas

H₃PO₄: 85 %-nė fosforo rūgštis

20

Et: etanolis

Palyginimai nuo 1 iki 3 atitinka DE-PS 40/20 78, palyginimai 4 ir 5 - DE-OS 35 23 617.

25

B) Mišinių iš polimero A ir apdorojimo priemonių šildymas

Pagal A) gauti birūs, t. y. tinkami naudojimui mišiniai 90 kg/h greičiu dozuojami į 180°C temperatūros garų kaitinamą mentinį džiovintuvą. Džiovinimo darbinis tūris yra 40 l. Antrinio garo gavimui reikalingo praplovimo oro kiekis apie 50 m³/h.

2 lentelėje pateikti duomenys apie gautus miltelių formos polimerus, o taip pat apie organinių medžiagų kiekį išleidžiamose dujose - nurodyta kaip organinė anglis (TOC).

2 lentelė

Pavyzdys	Mišinys iš pavyzdžio	TB [g/g]	AUL 20 g/cm ²	TOC [g/g]
6 palyginimas	1 palyginimas	32	30	115
7 palyginimas	3 palyginimas	33	24	44
8 palyginimas	5 palyginimas	32	31	320*)
3 pavyzdys	1 pavyzdys	32	30	14
4 pavyzdys	2 pavyzdys	31	30	4

*) dalis etanolio išgaruoja maišymo ir transportavimo (padavimo) metu

C) Mišinio iš polimero B ir apdorojimo priemonės gavimas

Polimeras, kuris buvo gautas polimerizuojant 30 %-nę, vandeninę akrilo rūgštį, kuri buvo neutralizuota iki 60 molinių % natrio druskos, esant 0,28 svorio % trietilamino ir 3,5 svorio % polivinilo alkoholio, buvo džiovinamas iki 160°C temperatūroje karšto oro srovėje, sumalamas ir išsijojamas nuo 120 iki 850 µm dydžio dalelėmis (polimeras B).

TB:37 g/g vandens kiekis 10,5 %; LA 11,8 %.

Polimeras B, kaip ir polimeras A, sumaišomas su 1,2 svorio % 40°C temperatūros tirpalu, kuriame yra 0,2 dalys dimetilolpropioninės rūgšties ir 1 dalis 85 %-nės fosforo rūgšties, ir patalpinamas į bunkerį.

5

D) Mišinio pagal C) šildymas

Pagal C) gautas birus mišinys pneumatinės transportavimo sistemos pagalba yra paduodamas į džiovintuvą, turintį besisukančius, 184°C temperatūros garu kaitinamus, disko formos maišiklio elementus, ir po to atšaldomas pseudoverdančiame sluoksnyje. Duomenys apie produktus ir TOC reikšmės pateiktos 3 lentelėje.

15 3 lentelė

Pavyzdys	Praleidžiamasis pajėgumas [kg/h]	TB [g/g]	AVL/g/g/esant apkrovai			TOC [g/h]	IA [%]*
			20 g/cm ²	40 g/cm ²	60 g/cm ²		
5	90	32	31	18	14	4,5	6,7
6	80	30	30	20	18	5,0	-
7	70	28	28	26	23,5	-	4,2

*) LA: tirpios dalys, nustatyta pagal EP A 02 05 674

20 4 lentelė

Kraujo sugėrimo talpos ir greičio nustatymas

Pavyzdys	Polimeras	Adsorbcija [g/g]	Adsorbcijos greitis, esant apkrovai 30 g/cm ² , [min]
8	iš 3 pavyzdžio	37,5	4,5
9 palyginimas	FA VOR SAB*) FAM	44	> 30

*) gamintojas: Chemijos fabrikas Stockhausen, Krefeld

Polimerų siurbiamųjų savybių iš matricos nustatymas

- 5 6 cm diametro ir 2 g svorio apvali pūkų pagalvėlė, esanti Petri lėkštutėje, įmirkoma įvairiais 0,9 %-nio NaCl tirpalo kiekiais. Į 28,5 mm vidinio diametro pleksiglaso cilindą, apačioje turintį rėtinį audinį (akučių dydis 36 mm), įdedama 0,20 g pasverto polimero.
- 10 ir prislegiama 25 mm diametro 106 g svorio puasonu. Cilindro grupė (cilindras, polimeras ir puasonas) pasverama (A) ir pastatoma į sudrėkintos pagalvėlės vidurį. Po valandos cilindro grupė vėl pasverama (B).

15 Siurbiamosios savybės = $\frac{B - A}{0,20}$ g/g

5 lentelė

	9 pavyzdys	10 pavyzdys
	Polimeras pagal 6 pavyzdį TB [g/g] : 30 AVL 20 g/cm ² [g/g] : 30 AVL 60 g/cm ² [g/g] : 18	Polimeras pagal 1 palyginimą TB [g/g] : 32 AVL 20g/cm ² [g/g] : 30 AVL 60 g/cm ² [g/g] : 10
Valgomosios druskos tirpalas pagalvėlėje [g]	Polimero susiurbtas NaCl tirpalo kiekis [g/g]	
7,5	14,0	10,0
15,0	20,5	13,1
22,5	25,0	17,6
30,0	28,9	20,3

6 lentelė

Brinkimo spaudimo nustatymas

Laikas [min]	2	3	5	10	15
Polimeras iš 7 pavyzdžio	200	410	520	820	825
FAVOR SAB 800 ¹⁾	195	240	250	260	260

5

1) gamintojas: Chemijos fabrikas Stockhausen GmbH,
Krefeld

10

15

20

25

30

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Miltelių pavidalo polimeras, jį slegiant absorbuojantis vandeningus skysčius bei kraują ir
5 turintis erdvinę struktūrą, susidedantis iš
- a) 55-99,9 svorio % polimerizuotų nesočių, galinčių polimerintis, turinčių rūgštines grupes monomerų, kurie neutralizuoti ne mažiau kaip 25 moliniais %,
10
- b) 0-40 svorio % polimerizuotų nesočių, galinčių kopolimerizuotis su a), monomerų,
- c) 0,1-5 svorio % priemones, sudarančios skersines
15 jungtis,
- d) 0-30 svorio % vandenyje tirpaus polimero,
- kur kiekiai nuo a) - d) yra skaičiuojami bevandeniams
20 polimerams, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sumaišoma 100 dalių dalelyčių formos polimero su vandaniniu tirpalu, kuriame yra daugiausia 10 dalių mažiausiai 10 %-nės fosforo rūgšties ir
- a) su 0,05-0,3 dalimis junginio, kuris gali reaguoti
25 mažiausiai su dviem karboksilinėmis grupėmis ir neturi molekulėje šarminių metalų druskas sudarančios grupės, ir/arba
- b) su 0,05-1 dalimi junginio, kuris gali reaguoti
30 mažiausiai su dviem karboksilinėmis grupėmis ir turi molekulėje šarminių metalų druskas sudarančią grupę, ir pakaitina iki 150-250°C temperatūros.
2. Polimeras pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
35 tuo, kad jis pasižymi

- a) nuo 27 iki 34 g 0,9 %-nio natrio chlorido tirpalo sulaikymu vienam gramui polimero,
- 5 b) didesniu kaip 15 g, daugiausia didesniu kaip 18 g, 0,9 %-nės valgomosios druskos sugėrimu vienam gramui polimero, esant slėgiui 40 g/cm²,
- 10 c) didesniu kaip 12 g, daugiausia didesniu kaip 15 g, 0,9 %-nės valgomosios druskos sugėrimu vienam gramui polimero, esant slėgiui 60 g/cm²,
- d) didesniu kaip 400 g, daugiausia didesniu kaip 600 g, brinkimo slėgiu.
- 15 3. Polimeras pagal 1-2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jis susideda iš akrilo rūgšties, metakrilo rūgšties ir/arba 2-akrilamido-2-metilpropan-sulfoninės rūgšties, kaip rūgštines grupes turinčio monomero.
- 20 4. Polimeras pagal 1-3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad rūgštines grupes turintys monomerai yra neutralizuoti mažiausiai iki 50 molinių %.
- 25 5. Polimeras pagal 1-4 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jis sudarytas iš iki 50-80 molinių % neutralizuotos akrilo rūgšties, kaip vienintelio rūgštines grupes turinčio monomero.
- 30 6. Polimeras pagal 1-5 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudojama nuo 1 iki 5 svorio % vandenyje tirpių polimerų.
- 35 7. Polimeras pagal 1-6 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kaip vandenyje tirpūs polimerai naudojami krakmolas ir/arba polivinilo alkoholis.

8. Miltelių pavidalo polimero po apkrovimu absorbuojančio vandeningus skysčius bei kraują gavimo būdas apimantis
- 5 a) 55-99,9 svorio % polimerizuotų nesočių, galinčių polimerintis, turinčių rūgštines grupes monomerų, kurie neutralizuoti ne mažiau kaip 25 moliniais %, b) 0-40 svorio % polimerizuotų nesočių, galinčių
- 10 kopolimerizuotis su a), monomerų, c) 0,1-5 svorio % priemonės, sudarančios skersines jungtis,
- 15 d) 0-30 svorio % vandenyje tirpaus polimero, kur kiekiai a)-d) yra skaičiuojami bevandeniams polimerams, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sumaišoma 100 dalių dalelių formos polimero su tirpalu, kuriame yra daugiausia 10 dalių mažiausiai 10
- 20 %-nės fosforo rūgšties ir a) su 0,05-0,3 dalimis junginio, kuris gali reaguoti mažiausiai su dviem karboksilinėmis grupėmis ir neturi molekulėje šarminių metalų druskos sudarančios grupės,
- 25 ir/arba b) su 0,05-1 dalimi junginio, kuris gali reaguoti mažiausiai su dviem karboksilinėmis grupėmis ir turi molekulėje šarminių metalų druskos sudarančią grupę,
- 30 ir pakaitinama iki 150-250°C temperatūros.
9. Polimero panaudojimas tekstilės gaminiuose kūno skysčių sugėrimui po padidinta apkrova, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad polimeras pasižymi:
- 35 a) nuo 27 iki 34 g 0,9 %-nio natrio chlorido tirpalo sulaikymu vienam gramui polimero,

- b) didesniu kaip 15 g, daugiausia didesniu kaip 18 g, 0,9 %-nės valgomosios druskos sugėrimu vienam gramui polimerozato, esant slėgiui 40 g/cm²,
- 5 c) didesniu kaip 12 g, daugiausia didesniu kaip 15 g, 0,9 %-nės valgomosios druskos sugėrimu vienam gramui polimero esant slėgiui 60 g/cm²,
- 10 d) didesniu kaip 400 g, daugiausia didesniu kaip 600 g, brinkimo slėgiu.

10. Polimero pagal 9 punktą panaudojimas gaminiuose, kurie susideda iš hidrofilinių pluoštų ir 2-80 svorio % polimero, skaičiuojant bendram svoriui.