



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100252** (13) **C2**

(51) МПК (2012.01)

**C04B 24/38** (2006.01)

**C08L 3/00**

**C08B 31/00**

**C09J 103/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2010 07584</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Манн Карл-Юрген (АТ),</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>06.11.2008</b>		<b>Коціх Мартін (АТ),</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>10.12.2012</b>		<b>Вастін Марнік Мішель (ВЕ/АТ)</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>А 1880/2007</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>АГРАНА ШТЕРКЕ ГМБХ,</b>
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>20.11.2007</b>		Contrathstrasse 7, A-3950 Gmund, Austria (АТ)
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>АТ</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Слободянюк Олександр Валентинович,</b>
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>26.07.2010, Бюл.№ 14</b>		<b>реєстр. №138</b>
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>10.12.2012, Бюл.№ 23</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>РСТ/АТ2008/000401, 06.11.2008</b>		US 5575840 А, 19.11.1996 US 4112222 А, 05.09.1978 WO 02088188 А, 07.11.2002 GB 1515036 А, 21.06.1978 US 4093798 А, 06.06.1978 EP 0990687 А, 05.04.2000 EP1176254 А, 30.01.2002

## (54) КОМПОЗИЦІЯ БУДІВЕЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ

### (57) Реферат:

Даний винахід належить до композиції будівельного матеріалу, яка містить зшите похідне крохмалю із вмістом амілопектину понад 85 %.

UA 100252 C2



Даний винахід відноситься до присадки на крохмальній основі для використання в композиціях будівельних матеріалів.

У каталозі вимог до композицій будівельних матеріалів, таких, як будівельні клеї і плиточні клеї відповідно до стандарту EN 12004, приводяться, серед іншого, змочувальна здатність, сповзання і час схоплювання (затвердіння). Для встановлення таких мінімальних вимог і для досягнення покращених властивостей і умов обробки застосовуються відомі водорозчинні або такі, що набрякають у воді присадки на основі певних похідних природних речовин і/або синтетичних полімерних сполук. Регулярно застосовуються, зокрема, багатокомпонентні суміші на основі простих ефірів целюлози, простих ефірів крохмалю і/або синтетичних полімерних сполук. Вже введення невеликих кількостей таких присадок або їх сумішей - зазвичай в кількості менше 1 ваг. % сухої речовини від маси сухої суміші розчину - здатне забезпечити помітне уповільнення утворення плівки і, отже, продовжити час між змішуванням компонентів і моментом, коли внаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею, («Open Time» - час ефективної обробки клейових розчинів для наклеювання плиток від моменту нанесення клею до утворення його плівки і, отже, до зниження змочуваності укладених плиток), підвищений опір щодо сповзання і помітну затримку початку схоплювання. Всі перераховані властивості досягаються, власне кажучи, за допомогою спеціально модифікованих ефірів крохмалю, причому в цьому випадку мають на увазі звичайні гідроксипропілові крохмалі на основі картопляного або кукурудзяного крохмалів.

У EP 0530768 A описана суміш присадок, які сприяють підвищенню стійкості і полегшують обробку, а також загущують. У цій суміші містяться прості ефіри крохмалю, в т.ч. гідроксипропіловий, карбоксиметилловий і гідроксипропіл-карбоксиметилловий крохмалі із заданим ступенем утворення похідних.

У DE 102004030921 A розкрита неорганічна склеювальна система, розчин для нанесення тонкого шару, в якій також застосовуються прості ефіри крохмалю у поєднанні з метилцелюлозою для полегшення обробки. Тут вказується, що розчин для нанесення тонкого шару при закладенні швів кам'яної кладки називається також клеєм (будівельним клеєм).

У EP 1264808 A описані прості ефіри гуара, які використовуються в склеювальних розчинах як присадка для підвищення стійкості і як допоміжний засіб при обробці. Зокрема, описані гідроксипропіловані і гідроксиетильовані похідні гуара, які разом з високою стійкістю надають також хороше змочування і здатність до корекції. Ця властивість досягається при високих ступенях заміщення.

У DE 10013577 описана суміш присадок, в якій серед іншого містяться також похідні крохмалю. При цьому мають на увазі гідроксиалкілловані, карбоксиалкілловані, алкілловані або катіоновані прості ефіри крохмалю, а також його складні ефіри, тобто одноразово модифіковані прості ефіри крохмалю.

У EP 0773198 описана система загущення із вмістом простого ефіру целюлози, простого ефіру крохмалю і шаруватих силікатів. З серії комерційних продуктів крохмалю (гідроксипропіловий, гідроксиетилловий і карбоксиметилловий прості ефіри крохмалю) найбільш придатними є гідроксипропілові прості ефіри крохмалю. Для продовження часу між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею (open time) вводиться добавка уповільнювача.

У US 5,575,840 описана суміш з простого ефіру целюлози і не модифікованого, розчинного в холодній воді крохмалю воскоподібної кукурудзи, причому крохмаль покликаний замінити частину дорогого ефіру целюлози, не знижуючи при цьому здатності до утримання води. Про інші види модифікації або властивості не повідомляється.

У US 4,654,085 описані змішані прості ефіри крохмалю з групи гідроксиалкілалкілових крохмалів, як, наприклад, гідроксипропілметилловий і гідроксиалкіловий крохмалі, особливо гідроксипропілові крохмалі, такі, як Амілотекс 8100 (Amilotex), які покращують міцність щодо сповзання і продовжують час між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею. Проте поліпшення властивостей розчину відбувається за рахунок властивостей схоплювання. Більш тривалий час між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею, корелює із затримкою початку схоплювання описаного цементного клею для приклеювання плиток і навпаки.

У EP 0816299 A заявлений простий і/або складний ефір крохмалю як добавка до будівельного матеріалу, в якій завдяки вибраному виду сировини (амілопектиновий картопляний крохмаль) не відбувається зшивання і досягаються більш оптимальні властивості в порівнянні з колишніми простими ефірами картопляного або кукурудзяного крохмалів.

У EP 1840098 A заявлені прості метилові ефіри крохмалю для утворення сумішей

будівельних матеріалів, які додатково гідроксикальційовані і серед іншого застосовуються в клеї для приклеювання плиток. Згідно з приведеними результатами досліджень такі продукти мають переваги лише відносно властивостей схоплювання і міцності зчеплення в порівнянні з комерційними похідними крохмалю. З приведених відомостей випливає також скорочення часу між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею. Отже це відповідає описаному в US 4,654,085 ефекту, при якому раніший початок схоплювання корелює зі скороченням часу між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею.

У роботі «Властивості простих ефірів крохмалю: порівняння чутливості іонів кальцію в комерційних продуктах» (Eigenschaften von Starkeether: Vergleich der Calciumionenempfindlichkeit kommerzieller Produkte) (GdCh-Monographie, GdCh-Bauchemie-Tagung 2005 (конференція з питань будівельної хімії), стор. 63-69) вказані комерційні види простих ефірів крохмалю для застосування як клею для приклеювання плиток. Під цими продуктами мають на увазі переважно гідроксипропілові крохмалі, гідроксипропіл-карбоксиметилкові крохмалі, які є частково зшитими, і карбоксиметилкові крохмалі. Для всіх цих продуктів спільним є їх отримання на основі картопляного або кукурудзяного крохмалю.

Таким чином відомо, що прості ефіри крохмалю забезпечують збільшення часу між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею, яке проте супроводжується уповільненням схоплювання. При коротшому уповільненні схоплювання скорочується, як відомо, і час між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею (open time). Тому метою даного винаходу є створення присадки для композицій будівельних матеріалів, яка як помітно скорочує затримку схоплювання, так і подовжує час між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею, а також дозволяє поліпшити інші важливі властивості, такі як загущення і опір щодо сповзання.

Об'єктом даного винаходу є композиція будівельного матеріалу, яка містить зшиті похідні крохмалю з високим вмістом амілопектину, де вміст амілопектину є більшим від 85%. При використанні похідних крохмалю відповідно до винаходу продовжується час здатності до обробки (час між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею) в результаті уповільнення процесу передчасного утворення плівки на тонкому шарі розчину у поєднанні з коротким часом схоплювання (твердіння) при одночасному забезпеченні чудових технологічних властивостей, таких, як міцність щодо сповзання і ефект загущення.

Композиціями будівельних матеріалів, в рамках даного винаходу, називаються переважно мінерально-в'язучі або дисперсійно-в'язучі композиції, такі, як приготовані вручну або механічно види штукатурки, наприклад, на основі гіпсу, гашеного вапна або цементу, розчини, зокрема, розчин для нанесення тонким шаром, клей для приклеювання плиток, набризкбетон, маса для вирівнювання підлоги, цементні екструдати, екструдати для силікатної цегли, заповнювачі швів і шпатлювальна маса. В кращому випадку це цементні композиції, а також, композиції вказаного вище типу, які містять гіпс і вапно, в абсолютно найкращому випадку це будівельні клеї і клей для приклеювання плиток. Основною сферою застосування присадки запропонованої винаходом є цементні розчини, зокрема, гідравлічно тверднучі розчини для нанесення тонким шаром для розміщення або укладання керамічного або пластмасового облицювання способом укладання на тонкий шар і цементні будівельні клеї. Модифікований (за допомогою зшивання або заміщень, таких, як утворення простих або складних ефірів) крохмаль відповідно до винаходу створює більш оптимальні технологічні умови і властивості розчинів, наприклад, клею для приклеювання плиток, відповідно до вимог стандарту EN 12004.

Завдяки цілеспрямованій модифікації застосованої крохмальної сировини (амілопектинового кукурудзяного або картопляного крохмалю) за допомогою зшивання і утворення простих/складних ефірів можуть бути покращеними технологічні властивості композицій будівельного матеріалу. Такими поліпшеннями є, серед іншого, підвищений опір щодо сповзання, збільшення «Open time» (часу між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею), зниження прилипання до робочого інструменту і велика пластичність розчину. Проте в цьому випадку виявилось, що амілопектинові крохмалі, наприклад, на основі картоплі або зернових злаків в заданому інтервалі заміщення проявляють несподівані властивості. Модифікований крохмаль відповідно до винаходу зшивають і бажано повторно (або неодноразово) модифікують. Він відрізняється тим, що на противагу до існуючих продуктів, характеризується дуже малим

затриманням схоплювання (твердіння), тоді як інші властивості, такі як «Open time», міцність щодо сповзання і здатність до загущення, зберігаються. До теперішнього часу з практики було відомо тільки, що для зменшення затримки схоплювання необхідно прийняти також короткий час між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею («open time»). Стало можливим поліпшити таке положення за рахунок застосування зшитих похідних крохмалю відповідно до винаходу. Крім того, такі продукти мають також і інші позитивні властивості та відрізняються особливо високою стійкістю, а також частково чудовим ефектом загущення.

Таким чином, відповідно до винаходу можливо поліпшити технологічні властивості цементних розчинів, зокрема, гідравлічно тверднучих розчинів для нанесення тонким шаром, для укладання керамічних або пластмасових облицювань (теплоізоляційної комбінованої системи) і цементних будівельних клеїв, серед іншого, для закладення швів кам'яної кладки. Похідне крохмалю відповідно до винаходу може застосовуватися у поєднанні з іншими присадками, такими, як прості ефіри целюлози, порошки для повторного диспергування і/або прискорювачі.

Під гідравлічними в'язучими мають на увазі неорганічні в'язучі речовини на основі цементу, вапна і гіпсу. Останнім часом вони часто застосовуються в суміші з органо-полімерними в'язучими. У практичному застосуванні такі органо-полімерні в'язучі використовуються у вигляді водних емульсій або дисперсій. У деяких випадках вони можуть також застосовуватися як самостійні в'язучі.

Крохмаль є рослинним природним продуктом і є, власне кажучи, полімером глюкози. Залежно від вихідної рослини в крохмалі містяться в різній кількості два компоненти, а саме амілоза і амілопектин. Амілоза утворює, як правило, швидше низькомолекулярну частину і складається в основному з альфа-1,4-зв'язаних одиниць глюкози. Проте вона містить незначну кількість точокгалуження з короткими бічними ланцюгами. Амілопектин є помітно більш високомолекулярним і містить в собі разом з більш вираженим альфа-1,6-розгалуженням також довші бічні ланцюги.

Крохмалі природного походження містять, як правило, амілозу в кількості від 20 до 30 %, залежно від виду рослини, з якої вони отримані. Проте є також крохмалі з набагато більшим вмістом амілопектину або ж продукти з підвищеним вмістом амілози. Разом з природними або ж отриманими з оброблюваних видів рослин крохмалю з високим вмістом амілопектину і високим вмістом амілози є також крохмалі з високим вмістом амілопектину, які отримуються хімічним і/або фізичним фракціонуванням або з генномодифікованих рослин, причому ці крохмалі отримують в т. ч. за рахунок пригнічення вироблення амілози. Відомі зернові крохмалі з хлібних злаків з високим вмістом амілопектину, які отримуються на основі крохмалю кукурудзи (воскоподібної), рису, пшениці і ячменю. Нововведеннями серед крохмалів з високим вмістом амілопектину є картопляний крохмаль з високим вмістом амілопектину і крохмаль з тапіоки також з високим вмістом амілопектину. Областю застосування цих крохмалів з високим вмістом амілопектину є переважно харчова промисловість. Через свою високу вартість ці крохмалі застосовуються лише в небагатьох технічних галузях.

У літературі описані численні способи зниження вмісту амілози в крохмалі хімічним шляхом. Проте в цих способах зниження вмісту амілози потрібне проведення обробки за підвищених температур (як правило, за температури понад 140°C), в результаті якої неминуче утворюються продукти розпаду. Проте такі продукти розпаду можуть створювати перешкоди в багатьох галузях застосування. Так, наприклад, в будівельній сфері вони викликають помітну затримку схоплювання. Крім того спосіб фракціонування є дуже складним і витратним, унаслідок чого такі продукти поки не знайшли промислового застосування. Для уникнення хімічного розділення амілози і амілопектину останніми роками почала проводитися генна модифікація картопляних рослин таким чином, що отриманий з цих рослин крохмаль містить більшу кількість амілопектину в порівнянні з традиційним картопляним крохмалем. В результаті антисмислового інгібування гена GBSS (GBSS: granula bound starch synthase (синтаза зерна зв'язаного крохмалю) досягається така зміна в геномі картоплі. Крохмаль, отриманий з таких модифікованих рослин, практично більше не містить амілози. Вперше цей спосіб генної модифікації картоплі був описаний у WO 92/11376. Крохмаль із вмістом амілози, зменшеним в порівнянні із звичайним крохмалем, називається амілопектиновим крохмалем. Разом із згаданим антисмисловим інгібуванням можливо також застосування також інших методів молекулярної біології для зміни рослин картоплі для виробництва крохмалю з пониженим вмістом амілози.

Похідне крохмалю відповідно до винаходу містить амілопектин переважно в кількості яка дорівнює або є більшою від 85 %, зокрема, яка дорівнює або є більшою від 88 %, яка дорівнює

або є більшою від 90 %, яка дорівнює або є більшою від 92 %, яка дорівнює або є більшою від 95 %, яка дорівнює або є більшою від 97 %, яка дорівнює або є більшою від 98% або яка дорівнює або є більшою від 99 %.

Крім того, застосованим відповідно до винаходу крохмалем є продукт зшивання і/або утворення простого або складного ефіру, а також їх сумішей. Можливості подальшого переведення в похідні самі, як такі, є відомими.

Зшивання проводиться переважно в результаті перетворення за допомогою епіхлогідрину, ди- або поліфункціональних простих ефірів гліциділу або складних ефірів гліциділу (простий ефір бутандіолдигліциду, простий ефір полігліцеролтригліциду, простий ефір циклогександиметанолдигліциду, простий ефір гліцеринтригліциду, простий ефір неопентилглікольдигліциду, простий ефір пентаеритриттетрагліциду, простий ефір триметилпропантригліциду, простий ефір пергідробісфенолдигліциду), фосфороксихлориду або триметафосфатних солей (триметафосфат натрію). Крім того зшивання може проводитися за допомогою, наприклад, адипінової кислоти, поліфосфатів, 1,3-дихлор-2-пропанолу, можливо в суміші з (полі) -амінами, ди- або поліепоксидів, дво- або багатоатомних ізоціанатів, лінійних ангідридів дикарбоксильної кислоти, адипінової кислоти, дихлороцтової кислоти, дивінілсульфонів, акролеїну лимонної кислоти, поліфосфату акролеїну, наприклад, гексаметафосфату, біфенілену, N,N-диметил- імідзолідону-2 (DMEU), через зшивання ацеталу, наприклад, за допомогою формальдегіду, диметилетилен-сечовини, альдегідів або реактивів, які виділяють альдегіди, як, наприклад, N,N'-диметил-N,N'-етиленсечовина і змішаних ангідридів карбонової кислоти за допомогою дво- або триосновних кислот, як, наприклад, змішаний ангідрид з ацетангідриду з адипіновою кислотою. Останній або численні його варіанти можуть бути об'єднані поняттям «зшивання адипіновою кислотою». Як реагенти зшивання застосовуються також додаткові, відомі пересічному фахівцеві зшиваючі агенти, а вказані реагенти служать лише для вибору можливих хімікатів.

Бажано, щоб відповідно до винаходу крохмаль, який підлягає переведенню в похідне був отриманий зшиванням при молярному співвідношенні реактиву зшивання (V) до одиниці ангідроглюкози (AGU) не менше 0,0002, бажано, не менше 0,0015-0,01, краще, до 0,005 або до 0,0045. У одному кілограмі крохмалю містяться близько 6,2 моля одиниць ангідроглюкози.

У певних варіантах виконання похідне крохмалю зазнає, щонайменше, ще одну модифікацію (разом із зшиванням), зокрема, заміщення гідроксильних груп одиниць глюкози. Такою модифікацією є, наприклад, утворення простих або складних ефірів. Якщо нічого інше не передбачено, то замісники містять органічні залишки із вмістом до 20, бажано, до 15, зокрема, до 10, в особливому випадку до 6 атомів вуглецю. Нижче будуть описані деякі випадки переведення в похідні, які можуть проводитися окремо або в поєднанні між собою для додаткового переведення в похідні похідних крохмалю. Характер переведення в похідні і сировина для застосованого крохмалю (наприклад, картопляний або кукурудзяний крохмаль з високим вмістом амілопектину) пов'язані дуже тісно із специфікою галузі застосування відповідного продукту.

Застосовані при цьому методи відомі. Як особливий випадок слід вказати на проведення модифікації в суспензії або клейстері, також можливі сухі переведення в похідні і модифікація способами екструзії.

З літератури відомо багато похідних, отримання яких добре описане, серед іншого, в роботі «Starch: Chemistry and Technology», R.L. Whistler, гл. X і XVII, 1984, і в «Modified Starches: Properties und Uses», під редакцією O.B.Wurzburg, гл. 2-6 і 9-11, CRC Press, 1986. Як правило, похідні крохмалю розрізняються, можна виділити прості і складні ефіри крохмалю. Крім того похідні можна розділити на неіонні, аніонні, катіонні і амфотерні, а також гідрофобні похідні крохмалю, які можуть бути отримані як переведенням в похідні в суспензії і клейстері напівсухим або сухим способом, так і переведенням в похідні в органічних розчинниках.

Під поняттям аніонної і неіонної модифікації крохмалю об'єднані ті похідні, в яких вільні гідроксильні групи крохмалю заміщені аніонними або неіонними групами.

Аніонний і неіонний переведення в похідні можуть проводитися в принципі двома способами:

а) модифікація проводиться так, щоб в крохмалі утворилися складні ефіри. Як модифікуючі агенти використовують неорганічні або органічні кислоти з різною основністю, в більшості випадків двоосновні кислоти або їх солі або їх складні ефіри або їх ангідриди. Так, серед інших, придатними є наступні кислоти (їх перерахування приводиться тут лише як приклад): о-фосфорна кислота, m-фосфорна кислота, поліфосфорна кислота, самі різні сірчані кислоти, самі різні кремнієві кислоти, самі різні борні кислоти, оцтова кислота, щавлева кислота, бурштинова кислота та її похідні, глутарова кислота, адипінова кислота, фталева кислота,

лимонна кислота та ін. Також можуть застосовуватися змішані складні ефіри або ангідриди. Переведення крохмалю в складні ефіри може проводитися багато разів, внаслідок чого можуть бути отримані, наприклад, складні ефіри фосфорної кислоти бікрохмалю. При цьому бажано, щоб застосований відповідно до винаходу крохмаль був продуктом переведення в складний

5 ефір із застосуванням моно-, ди- або трикарбонової кислот з алкільним ланцюгом від 1 до 30 атомів вуглецю або карбаматом, найкраще ацильованим, таким, як сукцинільований, октенілсукцинільований, додецилсукцинільований або ацетильований карбамат;

б) модифікування ведеться таким чином, щоб утворювалися прості ефіри крохмалю. При цьому особливо переважно, щоб застосований відповідно до винаходу крохмаль був метил-,

10 етил-, гідроксиетил-, гідроксипропіл-, гідроксибутил-, карбоксиметил-, ціаноетил-, карбамоїлетильований ефіри крохмалю або їх суміш.

В результаті крохмаль заміщається, наприклад, первинно або додатково фосфатом, фосфонатом, сульфатом, сульфонатом або карбоксильними групами. Це досягається, наприклад, перетворенням крохмалю за допомогою галогенкарбонових кислот,

15 хлоргідроксиалкілсульфонатів або хлоргідроксиалкілфосфонатів.

Під поняття «катіонна модифікація крохмалів» підпадають ті похідні, у яких, результати заміщення в крохмалі, створюється позитивний заряд. Способи переведення в катіони здійснюються із застосуванням груп аміно, іміно, амонію, сульфонію або фосфонію. Методи отримання катіонізованих крохмалів описані, наприклад, D.B. Solareck: Cationic Starches, в книзі

20 O.B. Wurzburg (під його редакцією): Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1986), стор. 113-130. У таких катіонних похідних присутні бажано азотвмісні групи, зокрема, первинні, вторинні, третинні і четвертинні аміни або групи сульфонію і фосфонію, які сполучені зв'язками простого або складного ефіру. Бажано застосовувати катіонізовані крохмалі, які містять третинні і електропозитивно заряджені четвертинні групи

25 амонію.

Додаткову групу утворюють амфотерні крохмалі. У них містяться як аніонні, так і катіонні групи, унаслідок чого можливості їх застосування є вельми специфічними. В більшості випадків мова йде про катіонні крохмалі, додатково модифіковані або фосфатними групами, або ксантогенатами. Отримання таких продуктів також описане D.B. Solareck: Cationic Starches, в книзі

30 O.B. Wurzburg (під його редакцією): Properties and Uses, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1986), стор. 113-130.

Як краще переведення в похідні застосовується багаторазове отримання простих і/або складних ефірів. При цьому особливо бажаними є алкілювання, алкоксилування і карбоксиалкілювання. Існують відмінності між просто складними ефірами крохмалю і змішаними складними ефірами крохмалю, при цьому замісник (замісники) складних ефірів може (можуть)

35 бути різними: у радикалові складного ефіру RCOO- радикал R може бути алкільним, арильним алкенільним, алкарильним або аралкільним радикалом з 1-20 атомами вуглецю, бажано, 1-17 атомами вуглецю, бажано, з 1-6 атомами вуглецю. Ці продукти включають похідні: ацетат (отриманий з вінілацетату або ацетангідриду), пропіонат, бутират, стеарат, фталат, сукцинат, олеат, малеїнат, фумарат і бензоат.

Утворення простих ефірів проводиться бажано в наслідок реакції з оксидами алкілену (гідроксиалкілювання), які містять 1-20 атомів вуглецю, бажано, 2-6 атомів вуглецю, зокрема 2-4 атомів вуглецю, зокрема, в результаті застосування оксиду етилену і пропілену. Проте можуть бути також отримані і застосовані прості ефіри метилу, карбоксиметилу, ціанетилу і карбамоїлу.

45 Як приклад карбоксиалкілювання можна привести реакцію між крохмалем і монохлороцтовою кислотою або її солями. Також слід окремо вказати на реактиви, які викликають гідрофобність для утворення простих ефірів, таких, як простий ефір гліциділу або епоксиди. Довжина алкільного ланцюжка в перерахованих реактивах складає від 1 до 20 атомів вуглецю, крім того, важливу роль відіграють також ароматичні ефіри гліциділу.

50 Як приклад утворення похідних за допомогою простих ефірів гліциділу слід вказати на о-крезол-гліцидовий, поліпропілен-диглікольгліцидовий, трет-бутилфенілгліцидовий, етилгексил-гліцидовий, гександіолгліцидовий прості ефіри, а також гліцидовий складний ефір неодаканової кислоти.

Додаткова можливість алкілювання полягає в алкілюванні за допомогою алкільних галогенів, наприклад, за допомогою метилхлориду, диалкілкарбонатів, наприклад,

55 диметилкарбонату (DMC) або диалкілсульфату, наприклад, диметилсульфату.

Ступінь заміщення MS (MS - молярне заміщення: моль замісника/моль одиниць глюкози) складає, бажано, не менше 0,0001, 0,001, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 або не менше 0,05, 0,06, 0,07, 0,08 або 0,09, найкраще, не менше 0,1 і до 2,0, 1,0, 0,8, 0,75, або до 0,6. При карбоксиалкілюванні, зокрема, при карбоксиметилуванні ступінь карбоксиалкілювання DS (DS -

60 карбоксиалкілювання)

degree of substitution (ступінь заміщення): моль замісника (безпосередньо пов'язаного з одиницею глюкози /моль одиниць глюкози) складає бажано від 0,01 до 0,25, бажано від 0,04 до 0,2.

Разом з простими і/або складними ефірами при додатковому утворенні похідних застосований відповідно до винаходу зшитий крохмаль може піддаватися різною мірою оксидуванню, термомеханічному розкладанню, утворенню дестринів або екструзії.

Крохмалі, застосовані для утворення простих і складних ефірів, а також при зшиванні, можуть, крім того, піддаватися термообробці (у суспензії) або інгібуванню (при сухій або напівсухій реакції) шляхом проведення термофізичних модифікацій.

Також крохмалі можуть бути модифіковані за допомогою реактивів для гідрофобізації. Етерифіковані гідрофобні крохмалі отримують у тому випадку, коли гідрофобні реактиви містять в собі як функціональну групу галогенід, епоксид, гліцидил, галогенгідрин, карбонову кислоту або групу четвертинного амонію. Для етерифікованих гідрофобних крохмалів гідрофобний реагент містить в більшості випадків ангідрид. Вказані реакції можуть також проводитися у присутності ПАР. Гідрофобізація крохмалю може також відбуватися при змішуванні крохмалю або його похідного з складним ефіром жирної кислоти. Відповідно до винаходу похідне крохмалю піддається гідрофобізації, зокрема, при ступені утворення похідних при гідрофобізації, як було вказано вище щодо заміщення, бажано при MS від 0,01 до 0,1. Всі вказані види модифікації крохмалю можуть проводитися не тільки перетворенням природного крохмалю, можуть також застосовуватися розкладені (деградовані) форми. Процеси розкладання можуть проводитися механічним, термічним, термохімічним або ферментативним способами. В результаті крохмаль зазнає не тільки структурних змін, при цьому продукти крохмалю можуть ставати розчинними в холодній воді або такими, що набрякають в ній (наприклад, утворення декстрину і екструзія).

Нарешті крохмаль може бути щепленим полімером або щепленим співполімером, як це має місце, наприклад, у випадку продуктів з групи полівінілових спиртів, акриламідів, а також мономерів або полімерів на основі вуглеводнів. При цьому крохмальний щеплений (спів)полімер присутній бажано у вигляді емульсійного полімеризату.

У промисловості будівельних матеріалів, зокрема, в галузі приготування сухих розчинів, не дивлячись на спеціальні випадки застосування, такі як застосування варильного крохмалю високого ступеня зшивання, застосовуються переважно похідні крохмалю, розчинні в холодній воді. Також тут відомі і застосовуються виробничі способи. Ними є, серед іншого, клейстеризація і вальцове сушіння в тонкому шарі або екструзія. При вальцовому сушінні під впливом температури і зусиль зсуву гранульований крохмаль або сам руйнується або сушиться вже зруйнований клейстер. У обох випадках вальцове сушіння забезпечує руйнування природних крохмальних структур. З метою оптимального проявлення властивостей крохмальних похідних в будівельній сфері велике значення має правильний ступінь руйнування. При цьому особливим способом є екструзія. В цьому випадку представляється можливим різною мірою руйнувати модифікований крохмаль дією фізичних чинників і одночасно перетворювати на розчинний в холодній воді продукт або на такий, що в ній набухає. Крім того, така технологія дозволяє економічно проводити пряме хімічне утворення похідних крохмалю.

Дослідження похідних крохмалю здійснювали із застосуванням вказаних нижче методів.

В'язкість визначають вимірюванням за Брукфельдом. Для цього замішують 5%-ий клейстер (з сухої субстанції) з використанням розчинного в холодній воді похідного крохмалю, причому готують воду, засипають в неї тонко подрібнений порошок і розмішують турбінною мішалкою при 1000 об./хв. Після введення проби продовжують перемішування ще протягом 10 хвилин з швидкістю обертання 1500 об./хв., і потім заміряють в'язкість за допомогою ротаційного віскозиметра Брукфельда за температури 20 °C і швидкості обертання шпінделя 100 об./хв.

При цьому застосоване відповідно до винаходу чисте похідне крохмалю характеризується 5%-ою водною в'язкістю за Брукфельдом, що становить 1000-10000 мПа·с при 100 об./хв. і 20 °C, бажано 2000-7000 мПа·с.

Ступінь зшивання крохмалів можна легко визначити незалежно від типу зшиваючого реактиву через молекулярно-дисперсну частку.

Для визначення ступеня заміщення, наприклад, гідроксиалкілювання простих ефірів крохмалю проводиться реакція модифікованого крохмалю з гарячою, концентрованою йодоводневою кислотою (розщеплювання Цейзеля), відокремлюють алкілідиди, що утворюються, і алкілени та аналізують за допомогою газової хроматографії. У продуктах, зшитих епіхлоргідрином, таким методом можна також визначити ступінь зшивання. Ступінь карбоксиметилування визначають шляхом кислотного-каталітичного розщеплювання полісахариду з подальшим визначенням рідинною хроматографією. Ступінь заміщення



простими ефірами гліциду та іншими гідрофобними реактивами, а також ступінь будь-якого іншого утворення похідних можна додатково визначати за допомогою ЯМР.

Відповідно до іншого аспекту даний винахід відноситься до застосування похідного крохмалю відповідно до винаходу як компонент композиції будівельного матеріалу, зокрема, цементних і/або дисперсійних модифікованих будівельних клеїв, бажано в клеї для приклеювання плиток, в спеціальному випадку для укладання керамічних футерувань або в теплоізоляційних комбінованих системах. Похідне крохмалю відповідно до винаходу здатне замінити у вказаних сферах застосування, особливо в різних клеях для приклеювання плиток, частину простих ефірів целюлози, які застосовуються зазвичай як загущувачі та водоутримуючі агенти, такі як метилцелюлоза (MC), етилцелюлоза (EC), гідроксипропілметилцелюлоза (МНРС), гідроксиетилметил-целюлоза (МНЕС), гідроксипропілцелюлоза (НРС), гідроксиетил-целюлоза (НЕС), у вказаних застосуваннях, зокрема, в клеї для приклеювання плиток, і таким чином поліпшити властивості всієї системи. У відомих композиціях до 45 % простого ефіру целюлози замінено простим ефіром крохмалю, при цьому похідне целюлози використовується в кількості 0,8 % від загальної кількості сухого розчину («Recent Developments in Dry Mortar Technology in Europe» (Technical Bulletin 01: South East Asia Drymix Mortar Association, стор. 12, табл. 7; Drymix Mortar Yearbook 2007, стор. 22, фір. 4; Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002, Dry Mortars, Bayer R., Lutz H.). Кількість простого ефіру крохмалю відповідно до винаходу складає, бажано, від 0,001 до 0,4 ваг. % від загальної сухої маси у композиціях будівельного матеріалу.

Крім того, у композиціях будівельних матеріалів можуть міститися добавки і/або модифікатори. Ними можуть бути, наприклад, гідрокоолід, полімерні порошки для повторного диспергування, антиспінювачі, агенти набрякання, наповнювачі, понижувачі щільності цементу, поліакрилати, поліакриламід, агенти гідрофобізації, пороутворювачі, синтетичні загусники, допоміжні засоби диспергування, розріджувачі, уповільнювачі схоплювання, прискорювачі або стабілізатори. Крім того наповнювачі, такі, як кварцевий пісок, доломіт, вапняно-піщаний камінь, дигідрат сульфату кальцію, придатні як добавки і/або агенти модифікації.

Похідне крохмалю відповідно до винаходу може бути використаним в сухому вигляді разом з іншими присадками як компоненти так званого сухого розчину і таким чином може бути цілеспрямовано адаптованим до кожного застосування.

Нижче даний винахід пояснюється за допомогою прикладів виконання без його обмеження.

Приклади

Приклад 1. Простий ефір крохмалю SE4. Отримання зшитого простого гідроксипропілового ефіру крохмалю.

1 кг крохмалю природної воскоподібної кукурудзи (6 молів) змішують в концентрації 35 % як суспензію, цю суспензію помістили в реактор під тиском. Додали каталітичну кількість NAOH (5 г, 0,125 моля), але так, щоб за кімнатної температури крохмаль ще не утворював клейстеру. Після продування головної частини реактора азотом додали реактив для зшивання, наприклад, епіхлоргідрин (1 г, 0,01 моля - V/AGU = 0,0018) і реактив для утворення простого ефіру, наприклад, оксид пропілану (0,6 кг, 10,3 моля - MSteop. = 1,5). Реактор закрили, довели в нім надмірний тиск до 5 бар і нагрівали реакційну судину до температури 110 °C. За цієї температури реакцію проводили протягом 3 годин. Потім продуванням паром видалили побічні продукти або реагент, що не прореагував, і нейтралізували продукт сірчаною кислотою. Отриманий клейстерний продукт сушили за допомогою вальців і тонко подрібнювали.

Приклад 2. Клей для приклеювання плиток.

Нижче описується дуже проста, але представницька рецептура клею для приклеювання плиток (рецептура 1), запозичена з «Recent Developments in Dry Mortar Technology in Europe» (Technical Bulletin 01: South East Asia Drymix Mortar Association, стор. 12, табл. 7) і US 2007/0221098 A1, за допомогою якої проводилися додаткові дослідження. Проте результати можуть бути перенесені і на інші системи. Дослідження проводилися за температури навколишнього середовища 23±2 °C і відносної вологості повітря 50±5 %.

Таблиця 1

Рецептура 1

35 %	CEM I 42,5 R Milke Classic
64,60 %	кварцевий пісок
0,35 %	простий ефір целюлози (МНРС)
0,05 %	простий ефір крохмалю (13 % CE)

Окремі компоненти в сухому вигляді вручну змішували з присадками і струшували в закритій посудині (пластиковій коробці з кришкою). У гумовому стакані готували відповідну кількість води, протягом 15 секунд засипали в неї сухий матеріал і перемішували стандартним кухонним міксером з мішалкою: 10 с на першій швидкості, потім 60 с на другій. Після закінчення 5 хвилин часу дозрівання повторно перемішували протягом 15 с на першій швидкості. Приготовані таким чином розчини потім характеризували вказаними нижче методами дослідження.

Після розмішування негайно проводилося вимірювання в'язкості за допомогою ареометра Helipath. Для кращої співрозмірності результатів вимірювання була задана однакова консистенція, яка визначалась як в'язкість розчину біля 500 Па·с при 5 об./хв. Така консистенція задається через кількість води (W/S - вода/тверда речовина), внаслідок чого визначається також витрата води для різних типів крохмалю.

Для визначення опору щодо сповзання (відповідно до стандарту EN 1308) клей для наклейки плиток наносили гребінчастим шпателем на горизонтально розташовану пластмасову пластину і через дві хвилини в шар клею втоплювали суху керамічну плитку (при єдиній щільності близько 2 г/см<sup>2</sup>). Проводили маркування положення плитки і розташовували горизонтально пластмасову пластину. Через 10 хвилин визначали довжину сповзання (відстань між міткою і новим положенням верхньої кромки плитки).

При вимірюванні часу «Open time» (часу між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються технологічні властивості клею) визначали часовий період, протягом якого плитка все ще могла бути втиснутою в нанесений шар клею, використовуючи зазублений скребок, і все ще залишалася змоченою щонайменше на 50 % після навантаження і подальшого видалення. Зменшення змочування рівносильне початку утворення плівки. Вимірювання проводилися відповідно до опису методу в DE 10013577 (стор. 10) або EP 1840098 (стор. 5 [51]). При дослідженні наносили клей для приклеювання плиток і залежно від його композиції після закінчення латентного періоду приступали до укладання плиток. При використанні розчину відповідно до прикладу укладання починали через 20 хвилин. Для цього керамічну плитку розміром 5 x 5 см (не всмоктуючу: вбирання води: < 0,5%) поміщали в шар клею і завантажували на 30 секунд вантажем 2 кг. Після цього плитку негайно витягували і визначали змочування клеєм. Якщо змочена поверхня складала більше 50%, то через 10 хвилин проводили чергове вимірювання. При змочуванні менше 50% час між змішуванням компонентів і часом «Open time» вважається закінченим. Час «Open time», указується відносним в % від часу «Open time» для комерційного продукту M1 (Tylovis SE7).

Далі перевіряється здатність до схоплювання від зачинення клею для приклеювання плиток через початок затвердівання до закінчення затвердівання, причому в табл. 4 вказано тільки закінчення затвердівання. Ґрунтуючись на тесті проникнення голки (автоматичний голчатий контрольний прилад Vicat) в клей для приклеювання плиток визначали здатність до схоплювання. Для проведення досліджень після змішування клей поміщували в пластмасовий стакан (при висоті шару розчину 40 мм) при легкому перемішуванні без утворення повітряних бульбашок. Після цього поверхню вирівнювали без прикладення зусилля пиляючим рухом за допомогою широкого шпателя, розчин укладали при 20 °C під водою і вимірювали. Початок затвердівання визначали як точку часу, при якій глибина проникнення голки Vicat складала лише 36 мм, а закінчення затвердівання - як точку часу, при якій глибина проникнення складала всього лише 4 мм.

Приклад 3. Порівняльні дані.

У таблиці 2 приведена як приклад характеристика деяких простих ефірів крохмалю, при цьому SE1-SE10 означають зразки прикладів ефірів крохмалю, а M1-M2 - доступні комерційні продукти. M1 це - Tylovis SE7, M2 - Casukol 301. SE1, SE2, SE3 і SE9 є зразками відповідно до винаходу. Окрім сировини, SE1 і SE10 не мають відмінностей в їх похідних. Не зшиті продукти вказані як «0» в колонці «Зшивання». Скорочення APS означає «крохмалі з високим вмістом амілопектину». За допомогою «MS PO» позначений ступінь молярного заміщення пропіленоксидом, а за допомогою «DS CM» позначений ступінь заміщення карбоксиметиловими групами.

У таблиці 3 приведені технологічні властивості при використанні рецептури 1. У SE1 вже виявляється вплив амілопектинового крохмалю (APS) при обмеженому об'ємі модифікації по відношенню до порівнюваного продукту SE10. SE1 характеризується підвищеною стійкістю (стабільністю), тривалішим часом між змішуванням компонентів і моментом, коли унаслідок реакцій, що відбуваються, погіршуються властивості клею («open time»), і коротшим часом схоплювання. Правда, покращені якості обмежуються вузьким діапазоном значень ступеня утворення похідних, як це видно з прикладів SE1, SE2 і SE4. При однаковому зшиванні, але за

різного ступеню пропоксильовання, скорочується час «Open time» зразків SE2 і SE4, і стійкість до сповзання також знижується із збільшенням ступеню пропоксильовання, навіть якщо остаточне схоплювання відбувається швидше. При ступені молекулярного заміщення 0,2, як це має місце в SE3, відбувається поліпшення властивостей відповідно до винаходу.

5 SE8 характеризується у порівнянні з SE2 додатково високим ступенем карбоксиметилування, проте ця додаткова модифікація погіршує властивості. Навпаки, знижений ступінь карбоксиметилування, як це має місце в зразку SE9, значно покращує властивості в порівнянні з SE2, який не піддавався карбоксиметилуванню.

10 Крім того, на прикладі сильно карбоксиметильованих продуктів SE7 і SE8 можна бачити, що ступінь зшивання повинен відповідати отриманню інших похідних. Наприклад, в даному випадку (SE8) зшивання приводить до протилежного результату. І хоча при цьому затвердіння (схоплювання) відбувається швидше, проте із-за такої модифікації стійкість помітно знижується. Комерційні еталонні зразки M1 і M2 є описаними в багатьох патентах гідроксипропіловими крохмаллями, отриманими на основі картопляного крохмалю. Як M1 (гідроксипропіловий картопляний крохмаль), так і M2 (гідроксипропілкарбокси-метильовий картопляний крохмаль) характеризуються помітним уповільненням схоплювання, а також мають недоліки щодо міцності на сповзання. При порівнянні M2 з аналогічно модифікованим крохмалем з високим вмістом амілопектину додатково встановлено, що зміна тільки виду сировини ще не забезпечує переваг. З приведених вимірних величин стає швидше очевидним, що тільки в результаті комбінації, при якій використовується амілопектиновий крохмаль, зшивання і бажано, щонайменше, одна додаткова модифікація, бажано дві додаткові модифікації, можуть бути покращеними відповідно до винаходу властивості розчину для нанесення тонкого шару.

Таблиця 2

## Характеристика продуктів

Простий ефір крохмалю	Сировина	MS PO	5%-ва в'язкість, мПа·с	DS CM	Зшивання
SE1	APS	0,4	2400	0	Зшитий
SE2	APS	0,5	2800	0	Зшитий
SE3	APS	0,2	2300	0	Зшитий
SE4	APS	0,8	3040	0	Зшитий
SE5	APS	0,5	390	0	0
SE6	APS	0,2	1180	0	Зшитий
SE7	APS	0,5	380	0,3	0
SE8	APS	0,5	4400	0,3	Зшитий
SE9	APS	0,4	5910	0,11	Зшитий
SE10	MS	0,4	1600	0	Зшитий
M1	KS	0,4	270	0	0
M2	KS	0,2	450	0,3	0

Таблиця 3

## Технологічні властивості, які забезпечуються рецептурою 1

Простий ефір крохмалю	Вода/тверда речовина (W/F)	Сповзання, мм	Відносний час між змішуванням компонентів і моментом, коли внаслідок реакцій, які відбуваються погіршуються технологічні властивості клею %	Закінчення затвердіння, год.
SE1	0,25	< 0,5	130	23
SE2	0,25	< 0,5	110	18
SE3	0,26	< 0,5	163	17,5
SE4	0,24	6	98	18,5
SE5	0,24	< 0,5	98	26,5
SE6	0,25	3	217	20
SE7	0,24	2	120	28
SE8	0,26	20	120	24
SE9	0,26	< 0,5	217	21,5
SE10	0,25	4	110	25
M1	0,24	3	100	31
M2	0,25	2	110	28

При порівняльних дослідженнях амілопектинових крохмалів, отриманих на основі різної сировини, не було встановлено, що якась спеціальна сировина має перевагу. Амілопектинові кукурудзяний і картопляний крохмалі показали майже ідентичні властивості.

5

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Композиція будівельного матеріалу, яка містить мінерально-зв'язуючу та дисперсійно-зв'язуючу композицію та зшите похідне крохмалю із вмістом амілопектину більше 85 мас. %, при цьому 5 % водна в'язкість чистого похідного крохмалю за Брукфельдом складає 1000-10000 мПа·с при 100 об./хв. і 20 °С.
2. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона містить зшите похідне зернового крохмалю з високим вмістом амілопектину, бажано зшите похідне крохмалю воскоподібної кукурудзи або зшите похідне картопляного крохмалю з високим вмістом амілопектину.
3. Композиція за п. 1 або 2, яка **відрізняється** тим, що похідне крохмалю отримують зшиванням при молярному співвідношенні реагенту зшивання до одиниці ангідроглюкози від 0,0002 до 0,005, особливо бажано від 0,0015 до 0,0045.
4. Композиція за будь-яким з пунктів 1-3, яка **відрізняється** тим, що похідне крохмалю піддають разом із зшиванням щонайменше одній додатковій модифікації, зокрема заміщенню гідроксильних груп.
5. Композиція за п. 4, яка **відрізняється** тим, що додатковою модифікацією є утворення простих або складних ефірів.
6. Композиція за п. 5, яка **відрізняється** тим, що додатковою модифікацією є гідроксіалкілювання за допомогою групи з 1-20 атомів вуглецю, бажано гідроксипропілювання.
7. Композиція за будь-яким з пп. 4-6, яка **відрізняється** тим, що ступінь заміщення MS складає від 0,05 до 0,75, особливо бажано від 0,1 до 0,6.
8. Композиція за будь-яким з пп. 4-7, яка **відрізняється** тим, що похідне крохмалю додатково карбоксіалкілюють групою з 1-20 атомами вуглецю, бажано карбоксиметилують.
9. Композиція за п. 8, яка **відрізняється** тим, що ступінь карбоксіалкілювання DS складає від 0,01 до 0,25, бажано від 0,04 до 0,2.
10. Композиція за будь-яким з пп. 1-9, яка **відрізняється** тим, що похідне крохмалю додатково піддають гідрофобізації.
11. Композиція за п. 10, яка **відрізняється** тим, що ступінь переведення в похідні при гідрофобізації MS складає від 0,01 до 0,1.
12. Композиція за будь-яким з пп. 1-11, яка **відрізняється** тим, що містить додатково добавку, вибрану з-поміж простого ефіру целюлози, порошку, здатного повторно диспергувати, прискорювача, уповільнювача, пластифікатора і/або пороутворювача.
13. Композиція за будь-яким з пп. 1-12, яка **відрізняється** тим, що 5 % водна в'язкість чистого похідного крохмалю за Брукфельдом складає 2000-7000 мПа·с при 100 об./хв. і 20 °С.
14. Застосування композиції будівельного матеріалу за будь-яким з пп. 1-13 в цементних і/або дисперсійно-модифікованих будівельних клеях або в теплоізоляційних комбінованих системах.
15. Застосування за п. 14 в клеї для приклеювання плиток, зокрема для укладання керамічних облицювань.

---

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601