



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 78743

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 11 09 1990

(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ D 06 M 11/02, A 61 L 15/00,
D 01 F 11/02, D 06 M 1/14
// C 08 B 11/12

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	844022
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	12.10.84
(24) Alkuperä - Giltighetsdag	12.10.84
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	15.04.85
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.89
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	14.10.83
Saksan liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) P 3337443.0 Toteennäytetty-Styrkt	

- (71) Lenzing Aktiengesellschaft, Lenzing, Itävalta-österrike(AT)
(72) Scarlet Sustmann, Viersen, Saksan liittotasavalta-Förbundsrepubliken
Tyskland(DE), Ingo Gerhard Marini, Lenzing, Itävalta-österrike(AT)
(74) Oy Kolster Ab
(54) Modifioidusta selluloosakuidusta muodostuva, pH-arvoa säätelevä materiaali
ja menetelmä sen valmistamiseksi - pH-värdet reglerande material, bestående
av en modifierad cellulosafiber, och förfarande för dess framställning

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee pH-arvoa sääteleviä aineita, jotka muodostuvat yhden-
mukaisesta, happamasta, kemiallisesti modifioidusta kuidusta. Keksintö
koskee myös menetelmää tällaisten aineiden valmistamiseksi, jolloin
(a) vanukuituja, jotka koostuvat alkaloidussa muodossa olevasta karboksi-
alkyylliselluloosasta, edullisesti karboksimeytylliselluloosasta, käsi-
tellään huoneenlämpötilassa 30 minuuttia vesipitoisella mineraalihapolla,
(b) ylimääräinen happo pestään pois vedellä, josta suolat on täydelli-
sesti poistettu, (c) vesi puristetaan pois ja (d) näin happamiksi tehdyt
vanukuidut kuivataan noin 100°C:ssa. Keksinnön mukaisia aineita voidaan
käyttää terveystarvikkeissa.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser pH-värdet reglerande material, som utgörs av en
enhetlig, sur, kemiskt modifierad fiber. Uppfinningen avser även ett
förfarande för framställning av dylika material, varvid (a) vaddfibrer,
som består av karboxialkylcellulosa, företrädesvis karboximetylcellu-
losa, i alkaliserad form behandlas vid rumstemperatur under 30 minuter
med en vattenhaltig mineralsyra, (b) överskottssyran tvättas bort med
vatten, från vilket salterna fullständigt avlägsnats, (c) vattnet
pressas bort och (d) de sålunda surgjorda vaddfibrerna torkas vid ca.
100°C. Materialen enligt uppfinningen kan användas i sanitetsartiklar.

na mainitaan monomeerisiä ja/tai polymeerisiä fysiologisesti siedettäviä karboksyylihappoja, kuten sitruunahappo, omenahappo, viinihappo tai maitohappo. Tämänkaltaisten tamponien haittana on samoin, että kehon nesteiden suuri
5 puskurivaikutus asettaa rajoja tamponiin sisällytettyjen happojen hapottavalle vaikutukselle.

US-patenttijulkaisussa 3 187 747 kuvataan absorboivia kuitumateriaaleja, joilla on ioninvaihto-ominaisuuksia ja jotka koostuvat polymeerien monikomponenttisysteemistä; polymeerikomponentit, joilla on kuidunmuodostus-
10 ominaisuuksia, esimerkiksi tekstiilikuidut ovat muiden polymeerien, joilla on hapottavia ominaisuuksia, esimerkiksi karboksimeytylliselluloosan ohella niin sanottujen "polymeeri-lejeerinkien" ("alloy") muodossa, joita voidaan saada sopivien polymeerien homogeenisista liuoksista.
15 Lähtö-polymeerien heterogeenisyys vaatii, että polymeeri-lejeerinkien käsittelyssä halutuiksi terveydenhoitotuotteiksi tarvitaan lisämenetelmävaihteita, kuten esim. liuotin-vaihtokuivausta, kuitujen turvotuksen poistumisen aikaansaamiseksi ja siten sen estämiseksi, että ne kuivaus-
20 prosessin aikana tarttuvat toisiinsa. Lisäksi tämänkaltaisia kuituja käsitellään usein vielä kationiaktiivisilla pehmittimillä ja liukuaineilla niiden työstöominaisuuksien parantamiseksi, mikä kuitenkin vähentää kuitumateriaalin
25 hapotusominaisuuksia.

US-patenttijulkaisussa 3379720 kuvataan liuoksia, happamiksi tehtyjä polysakkarideja. Nämä modifioidut polysakkaridit muuttuvat kovettaessa liukenemattomaksi ja
30 niitä käytetään suuren märkälujuden omaavien päällysteiden ja kalvojen valmistamiseksi.

Vielä eräs menetelmä, jossa tunnettu materiaali, esim. modifioidut viskoosikuidut, sekoitetaan aineen kanssa, joka käytössä johtaa pH-arvon alenemiseen, selostetaan DE-hakemusjulkaisussa 27 09 132 (vast. US 4044766).
35 Selluloosakuituja saatetaan reagoimaan monokloorietikka-

Modifioidusta selluloosakuidusta muodostuva, pH-arvoa säätelevä materiaali ja menetelmä sen valmistamiseksi

Keksintö koskee pH-arvoa säätelevää materiaalia, joka muodostuu modifioidusta selluloosakuidusta, ja menetelmää tällaisen materiaalin valmistamiseksi.

Absorboivat materiaalit koostuvat hydrofiileistä kuituaineista, kuten puuvilla-linttereistä, viskoosista, vaahdoista tms.

Mikäli vastaavat materiaalit joutuvat suoraan kosketukseen ihon kanssa, on osoittautunut edulliseksi lisätä aineita, jotka vaikuttavat positiivisesti niitä ympäröivän ihon pH-arvoon ja siten estävät ärsytyksiä tai lisääntyntä taipumusta sairauksiin.

Siten on tamponeja varten ehdotettu esim. materiaaleja (DE-2309575), jotka on kyllästetty glykogeeneilla, sokerilla, Döderleinin bakteereilla, estrogeeneilla jne, mm. myös sellaisilla aineilla, joista lopuksi *Lactobacillus acidophilus* muodostuu maitohappoa. Näillä lisäaineilla on kuitenkin se haitta, että juuri kuukautisten aikana, kun emättimen pH-arvo on alkalisella alueella, nämä bakteerit ovat voimakkaasti estyneitä kasvussaan, niin että maitohapon tuottaminen näissä olosuhteissa ei voi tapahtua toivottavassa määrässä. Lisäksi on ehdotettu materiaalien välitöntä käsittelyä maitohapolla, sitruunahapolla tms., DE-2309575. Tällaisilla kyllästyksillä tai lisäaineilla on se lisähaitta, että kuukautisnesteeseen suuren puskurivaikutuksen perusteella tamponin tarjoamalla vähäisillä happomäärillä vaikutus loppuu jo vähäisellä verenpurkauksella.

DE-hakemusjulkaisussa 32 36 768 (vast. US 4431427) selostetaan tamponeita, jotka sisältävät yhden tai useampia aineita, jotka tamponin käytön aikana antavat pH-arvon väliltä 2,5-4,5 ja ylläpitävät sen ja estävät siten tautia synnyttävien bakteerien kasvun. Tällaisina ainei-

hapon kanssa karboksimeetyyliselluloosaksi; saatujen karboksimeetyyliselluloosa-kuitujen keskimääräinen substituutioaste on 0,4-2,0. Tämä eetteröinti suoritetaan "valmiilla" kuiduilla. Haitallista on, että tämä jälkeempään tapahtuva eetteröinti johtaa mainittuihin tarkoituksiin vain huonosti sopiviin kuituihin, joilla on limainen pinta.

Myös FI-patenttijulkaisussa 64168 kuvattu menetelmä johtaa modifioituun karboksiselluloosaan, joka joutessaan kosketukseen emäksisten nesteiden kanssa muuttuu uudelleen vesiliukoiseksi, jolloin pinta muuttuu limaiseksi. Lisäksi sisältävät tämänkaltaisista kuiduista valmistetut materiaalit vapaita karboksyyli ryhmiä ainoastaan kuitupinnalla, mikä johtaa siihen, että kehon nesteissä olevat kationiset aineet aiheuttavat kuitupinnan nopean ja täydellisen desaktivoitumisen.

Myös EP-patentissa 7134 kuvataan modifiointimenetelmää, joka rajoittuu kuitujen pinnan käsittelyyn, jolloin myös vaikutus on rajoittunut.

Nyt on yllättäen havaittu, että mainitut epäkohdat voidaan välttää, kun käytetään kuituja, joilla jo itsessään on happamia ominaisuuksia, ts. joilla ilman lisäaineita on alhainen pH-arvo, jolloin alhainen pH ei esiinny pelkästään pinnalla.

Keksintö koskee modifioidusta selluloosakuiduista muodostuvaa materiaalia, joka säätelee pH-arvoa ja jolle on tunnusomaista, että materiaali muodostuu happamesta, kauttaaltaan $-CH_2COOH$ -ryhmillä modifioidusta viskoosikuidusta, jonka substituutioaste on 0,01-0,3.

Keksintö koskee myös menetelmää tällaisen materiaalin valmistamiseksi. Menetelmälle on tunnusomaista, että

a) viskoosikuituja, jotka koostuvat karboksialkyyli selluloosasta, edullisesti karboksimeetyyliselluloosasta, ja jotka ovat alkaloidussa muodossa, käsitellään huoneenlämpötilassa 30 minuutin ajan vesipitoisella mineraalilihapolla,

- b) ylimääräinen happo pestään pois vedellä, josta suolat on täydellisesti poistettu,
c) vesi puristetaan pois ja
d) näin happamaksi tehdyt viskoosikuidut kuivataan
5 noin 100°C:ssa.

Keksinnön mukaisen materiaalin substituutioaste on 0,01-0,3 ja karboksyyli-ryhmien pitoisuus n. 2 % ja materiaali ei käytännöllisesti katsoen eroa työstöominaisuuksiltaan kuten myös käyttöominaisuuksiltaan, esim. imukyvyltään, normaalista, ei-modifioidusta viskoosiraionvil-
10 lasta.

Kuituina keksinnön mukaisten pH-arvoa säätelevien materiaalien valmistusta varten ovat käyttökelpoisia esim. VISCOSORB^R-kuidut (valmistaja: Chemiefaser Lenzing AG).
15 Kuitenkin sopivat myös muut kuidut, jotka täyttävät mainitut vaatimukset. Sopivilla kuiduilla ymmärretään kuituja, jotka on tehty sellaisista polymeereistä, jotka ennen varsinaisten kuitujen valmistusta on eetteröity sinänsä tunnetulla tavalla niin, että substituutioaste raaka-ai-
20 neen hydroksiryhmien suhteen on 0,01-0,3. Tämä johtaa siihen, että karboksyyli-ryhmät eivät sijaitse ainoastaan kuitujen pinnalla, vaan ovat jakautuneet yli koko kuitupoikkileikkauksen.

Keksinnön mukaisten pH-arvoa säätelevien materiaa-
25 lien valmistus tapahtuu siten, että markkinoilla saatavissa olevien alkaloitujen karboksialkyyli-selluloosavanujen karboksylaattiryhmät muutetaan vapaaseen happomuotoon. Erityisen sopivia ovat tuotteet VISCOSORB 1S^R ja VISCOSORB 1N^R firmasta Chemiefaser Lenzing. Voidaan kuit-
30 tenkin käyttää myös muita vanuja. Happameksi tekemistä varten käsitellään kuituja huoneen lämpötilassa vesipitoisilla mineraalihapoilla. Edullisesti käytetään vesipitoista kloorivetyhappoa väkevyyksissä väliltä 0,1-1 %, esim. 0,2 % vesipitoista kloorivetyhappoa. Käsittelyaika
35 on 30 minuuttia.

Sen jälkeen ylimääräinen happo pestään pois vedellä, josta suolat on täydellisesti poistettu, ja happameksi tehty aines kuivataan n. 100°C:ssa veden poispuristamisen jälkeen.

- 5 Näin valmistettujen kuitujen, jotka ovat sopivia pH-arvoa sääteleviä materiaaleja varten, karboksyyliyhmi-
mien pitoisuus on 1,9-2,7 % ja niillä on siten happamet
ominaisuudet. Kuitu-pH-arvo, määritettynä ekstrapolointi-
menetelmällä DIN 54 275, on väliltä 3,0-4,0, edullisesti
10 välillä 3,4-3,9. Kulloistenkin valmistusolosuhteiden mu-
kaan tämä kuitu-pH-arvo on kuitenkin muuttuva.

Kuvatuilla kuiduilla on tavalliseen, voimakkaasti imukykyiseen vanuun verrattuna joukko etuja.

- Seurauksena alhaisesta substituutioasteesta sen
15 jälkeen kun karboksylaattiryhmä on muutettu vapaaseen hap-
pomuotoon vastaa keksinnön mukaisten materiaalien imukyky
ja imuvoima normaalin luontaisen tai regeneroidun sellu-
loosan tai puuvillan vastaavia ominaisuuksia.

- Koska modifiointi, ts. eetteröinti, kohdistuu jo
20 selluloosa-raaka-aineeseen ennen kuidun valmistusta ja
vapaat karboksyyliyhmi-
mät siten jakautuvat yli koko kuitu-
poikkileikkauksen, on keksinnön mukaisilla pH-arvoa sää-
televillä materiaaleilla selvästi parempi puskurikapasi-
teetti kuin materiaaleilla, joiden yhteydessä valmiita
25 kuituja on modifioitu. Ne pystyvät sen ansiosta, ei ai-
noastaan säätämään pH-arvon happameksi, vaan myös yllä-
pitämään sen.

- Kahdesta tai useammasta polymeerikomponentista
koostuvan kuitumateriaalin vaatimia ylimääräisiä menetel-
30 mävaiheita, kuten esim. liuottimen poiskuivaamista, ei
tarvita. Modifioiduilla, pH-arvoa säätelevillä materiaa-
leilla on jäljempänä esimerkeissä esitetyt ominaisuudet
ilman lisäkomponenttien, kuten pehmittimien tai liukuai-
neiden lisäämistä. Tämänkaltaisten komponenttien lisäämi-
35 seen liittyvät haitat voidaan siten välttää.

Keksinnön mukaiset materiaalit sopivat muunmuassa hikoilupatjojen tai kengänsisäkkeiden valmistukseen.

Keksintöä valaistaan lähemmin seuraavin esimerkein.

Esimerkki 1

5 Happamen vanun valmistus ja kuitu-pH-arvon määrittys

Vanujen valmistus keksinnön mukaisia pH-arvoa sääteleviä aineksia varten tapahtui muuttamalla karboksylaattiryhmät karboksialkyloidusta selluloosasta viskoosimenetelmällä valmistetusta, alkalisisessä muodossa olevasta karboksialkyyliselluloosasta, esim. markkinoilla saatavista tuotteista VISCOSORB 1S^R ja VISCOSORB 1N^R vapaaseen happomuotoon. Tätä varten käsiteltiin 1 kg kuituja 10 20 l:lla 0,2-%:sta kloorivetyhappoa 30 minuutin ajan huoneen lämpötilassa. Sen jälkeen puristettiin 200 %:n kosteuteen ja pestiin niin kauan vedellä, josta suolat oli täydellisesti poistettu, kunnes pesuvesi reagoi neutraalisti. Sen jälkeen puristettiin uudelleen n. 200 %:n kosteuteen ja kuivattiin 4 tuntia kiertoilmakuivauskaapissa 20 105°C:ssa. Kuitu-pH-arvon tarkistus ekstrapolointimenetelmän DIN 54 275 mukaisesti antoi taulukossa luetellut tulokset:

Taulukko 1

Kuitu-pH-arvon määrittäminen DIN 54 275:n mukaisesti

25 Kuituaine	Karboksyyliyhmiä	Kuitu-pH-arvo
VISCOSORB 1N ^R	1,9 %	3,4
VISCOSORB 1S ^R	2,7 %	3,0
normaaliviskoosi	0,3 %	6,5

30 Esimerkki 2

Nesteen pidätyskyky vesi ja veriseerumi testinesteenä

Keksinnön mukaisten aineiden nesteenpidätyskäytettävyyden määrittäminen tapahtui vedellä DIN 53 184:n mukaisesti, veriseerumilla vastaavalla tavalla, kuitenkin 35

lisäämättä kostustusaaineita. Tulokset nähdään seuraavasta taulukosta 2.

Taulukko 2

Nesteenpidätyskyky DIN 53 814:n mukaisesti

5	Vanu (%) kosteutta ilmas- toinnin jälkeen ^{a)})	Vedenpidätyskyky (%)	Seeruminpidä- tyskyky (%)
	Danufil ^R - Höchst (14,3)	65,2	70,1
10	VISCOSORB 1N ^R (17,8)	54,3	69,6
	VISCOSORB 1S ^R (16,9)	53,3	70,9

15 a) Ilmastointi: 20°C, 65 %:n suhteellinen ilman kosteus

Tulos:

Testissä veriseerumilla ei kahden eri aineen välil-
lä todettu mitään eroa, kun taas käytettäessä vettä tes-
tineesteenä keksinnön mukaisilla aineksilla oli jonkin ver-
20 ran pienempi pidätyskyky.

Esimerkki 3

In-vitro-testi veriseerumin pH-arvoon vaikuttami-
seksi keksinnön mukaisilla aineksilla

10-30 ml:aan veriseerumia (pH-arvo 8,2) lisättiin
25 kulloinkin 3,0 g erilaisia vanuja. Vanunäytteitä käsitel-
tiin kuten DIN 54 275:ssä on selostettu. Testineesteen
60 minuutin vaikutusajan jälkeen lingottiin näytteen pääl-
lähä oleva neste erilleen ja pH-arvo määritettiin kauppal-
lisella pH-mittarilla, jossa oli lasielektrodi. Happamen
30 vanun vaikutus pH-arvoon verrattuna normaaliin viskoosi-
raionvillan on nähtävissä seuraavasta taulukosta 3.

Taulukko 3

pH-arvon testaus DIN 54 275:n mukaisesti

Vanu (3,0 g)		Seerumi-pH-arvo		
(tiitteri/tapulipituus)		10 ml seerumia	15 ml seerumia	30 ml
5	<u>Seerumi</u>			
	ilman vanulisäystä	8,2	8,2	8,2
	normaali viskoosi-			
	raionvilla	7,88	8,04	8,17
	(3,6 dtex/30 mm)			
10	VISCOSORB 1S ^R	4,09	4,30	4,96
	(3,3 dtex/40 mm)			
	VISCOSORB 1N ^R	4,30	4,50	5,44
	(3,6 dtex/30 mm)			
	D6775			

15

Tulos:

Myös 30 ml:lla veriseerumia 3 g:lla vanua voi seerumin alkalisuus neutraloitua ja pH-arvo voidaan pitää lähellä fysiologista aluetta.

Patenttivaatimukset

1. Modifioidusta selluloosakuidusta muodostuva materiaali, joka säätelee pH-arvoa, t u n n e t t u siitä, 5
että materiaali muodostuu happamesta, kauttaaltaan
-CH₂COOH-ryhmillä modifioidusta viskoosikuidusta, jonka
substituutioaste on 0,01-0,3.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen materiaali, 10
t u n n e t t u siitä, että kuidun karboksyyli-ryhmäpitoisuus on 1,9-2,7 %.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen materiaali, 15
t u n n e t t u siitä, että materiaalin pH-arvo on alle 6, edullisesti 3,0-4,0, ja että materiaali säilyttää tämän pH-arvon.

4. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaisen materiaalin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, 20
että

a) viskoosikuituja, jotka koostuvat karboksialkyyli-selluloosasta, edullisesti karboksimeetyyliselluloosasta, 25
ja jotka ovat alkaloidussa muodossa, käsitellään huoneenlämpötilassa 30 minuutin ajan vesipitoisella mineraalilla-

polla, b) ylimääräinen happo pestään pois vedellä, josta suolat on täydellisesti poistettu,

25 c) vesi puristetaan pois ja

d) näin happamaksi tehdyt viskoosikuidut kuivataan noin 100°C:ssa.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, 30
t u n n e t t u siitä, että käytetään vesipitoista suolahappoa.

6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happokonsentraatio on 0,1-1 %, edullisesti 0,2 %, laskettuna käytetystä haposta.

Patentkrav

1. Material, som utgörs av en modifierad cellulosa-fiber och som reglerar pH-värdet, k ä n n e t e c k n a t
5 därav, att materialet utgörs av en sur, med $-CH_2COOH$ -grupper enhetligt modifierad viskosfiber med en substitutionsgrad av 0,01-0,3.

2. Material enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att fiberns karboxylgruppshalt är
10 1,9-2,7 %.

3. Material enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att materialets pH-värde är under 6, företrädesvis 3,0-4,0, och att materialet bibehåller detta pH-värde.

15 4. Förfarande för framställning av ett material enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att

a) viskosfibrer bestående av karboxialkylcellulosa, företrädesvis karboximetylcellulosa, i alkaliserad form
20 behandlas vid rumstemperatur 30 minuter med en vattenhaltig mineralsyra,

b) syraöverskottet tvättas bort med vatten, från vilket salterna fullständigt avlägsnats,

c) vatten pressas bort och

25 d) de sålunda surgjorda viskosfibrerna torkas vid ca 100°C.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder vattenhaltig saltsyra.

30 6. Förfarande enligt patentkravet 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att syrakoncentrationen är 0,1-1 %, företrädesvis 0,2 %, beräknat på den använda syran.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: EP 7134 (D 21 H 5/14).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 64 168
(C 08 B 11/12), 56 538 (C 08 B 11/12). USA(US) 3 379 720 (260-232),
4 044 766 (A 61 F 13/00).