



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132481

(51) Int. Cl.² C 08 B 19/04

(21) Patentsøknad nr. 1211/71
(22) Inngitt 31.03.71
(23) Løpedag 31.03.71

(41) Alment tilgjengelig fra 19.11.71
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 11.08.75
(30) Prioritet begjært 18.05.70, USA, nr. 38388

(54) Oppfinnelsens benevnelse Alkalimetallkarboksylsyresalt av en stivelse-polyakryl-nitril-pode-kopolymer eller en stivelse-polymetakryl-nitril-pode-kopolymer.

(71)(73) Søker/Patenthaver GRAIN PROCESSING CORPORATION,
1600 Oregon Street,
Muscatine, Iowa 52 761,
USA.

(72) Oppfinner SMITH, Theodore,
Muscatine, Iowa, USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 3425971 (260-174)
Ot.prp. nr. 36 (1965-66), side 19, venstre spalte,
linje 14-6 nedenfra.

Foreliggende oppfinnelse vedrører nye produkter eller komposisjoner som er i besittelse av evne til å absorbere eller binde store mengder av væsker pr. vektdeel.

Stoffer som er istand til å absorbere relativt store mengder av væsker anvendes til mange formål. F.eks. kan slike stoffer anvendes ved fremstilling av produkter som papirputer for engangs-bruk, for å øke produktets vannabsorberingsevne. Jo større væskeabsorberingsevnen til slike stoffer er jo mindre mengde er det nødvendig å anvende, hvilket naturligvis er av betydning fra et økonomisk synspunkt. Det er derfor et hovedformål for oppfinnelsen å tilvelebringe nye slike produkter som er i besittelse av evne til å absorbere store mengder av væsker

132481

pr. vektenhet.

Substanser som er istand til å absorbere væsker har anvendelse ved fremstilling av produkter som brukes for å absorbere legemsvæsker, som f.eks. bleier, saniterbind, beskyttende lakenunderlag o.l. Problemet med absorbering av legemsvæsker kompliseres av den kjennsgjerning at slike væsker ofte inneholder enzymer som ofte utøver en uheldig virkning på absorpsjonsmidlenes absorberende egenskaper. Det er derfor et ytterligere formål for oppfinnelsen å tilveiebringe nye slike produkter som har evne til å absorbere store mengder av legemsvæsker pr. vektenhet av produktet uten at de påvirkes på en uheldig måte av enzymer som er tilstede i legemsvæskene.

De nye produkter i henhold til oppfinnelsen omfatter alkalimetallkarboksylatsalter av stivelse-polyakrylnitril podekopolymerer som fremstilles ved forsåpning av stivelse-polyakrylnitril podekopolymerer med en vandig alkoholisk oppløsning av en alkalimetallbase. Disse nye produkter utmerker seg på en unik måte ved å være vann-uoppløslige kornformete, faste stoffer som har evne til å absorbere vann i mengder mer enn 50 deler pr. del samtidig som de bibeholder deres kornformete karakter.

Podekopolymerer av stivelse-polyakrylnitril er i og for seg kjent, såvel som fremgangsmåte for deres fremstilling. Således er det kjent at akrylnitril kan podes på stivelse under anvendelse av ceriumsalter som katalysatorer for å danne stivelse-akrylnitril podekopolymerer. Se f.eks. U.S.-patent nr. 2 922 768. Slike podekopolymerer kan også fremstilles ved reaksjon av akrylnitril med på forhånd bestrålet stivelse som fremstilles ved bestråling av stivelse med gammastråler eller en elektronstråle. Se Reyes, Clark, Comas, Russell and Rist, Nuclear Applications, 6, 609-517 (1969). I slike podekopolymerer tjener stivelsen som en rygggradsblokk eller en byggeblokk på hvilken akrylnitrilet podes og derfor behøver stivelsen bare være tilstede i meget små mengder i forhold til polyakrylnitril-enheten. For foreliggende oppfinnelses formål kan stivelse-polyakrylnitril podekopolymer-utgangsmaterialene fremstilles ved hvilke som helst kjente fremgangsmåter og forholdet akrylnitril til stivelse kan være overordentlig høyt. Det foretrekkes imidlertid at molforholdet stivelse til akrylnitril i utgangspodekopolymerene er minst 1:2 og generelt i området av 1:3 til 1:30.

Forsåpning av stivelse-polyakrylnitril podeko-

132481

polymere med vandige oppløsninger av baser, som kaliumhydroksyd er også kjent. F.eks. vedrører U.S.-patent nr. 3 425 971 visse slike forsåpete materialer. Den uventete oppdagelse som danner grunnlaget for foreliggende oppfinnelse er at forsåpningen av stivelse-polyakrylnitril eller stivelse-polymetakrylnitril podekopolymere med en vandig alkoholisk oppløsning av en base gir produkter med bemerkelsesverdige ønskelige og uventete egenskaper som skal omtales nærmere i det følgende. Når det her henvises til stivelse-polyakrylnitril podekopolymere, må det forstås at herunder omfattes også stivelse-polymetakrylnitril polymere.

I overensstemmelse med denne oppdagelse utføres forsåpningen av stivelse-polyakrylnitril podekopolymere under anvendelse av en vandig alkoholisk oppløsning av en alkalimetallbase, som f.eks. natriumhydroksyd, lithiumhydroksyd eller kaliumhydroksyd. Utførelsen av forsåpningen i et alkohol-inneholdende medium er et essensielt og kritisk trekk ved denne oppfinnelse. Alkoholene metanol eller etanol kan anvendes, men metanol foretrekkes.

Forsåpningen utføres på en hvilken som helst måte hvorved stivelse-polyakrylnitril podekopolymerene bringes i intim kontakt med den vandige alkoholiske oppløsning av den forsåpende base. Forsåpningsbetingelsene kan naturligvis varieres i overensstemmelse med rutinefagarbeide. De forskjellige parametre for utførelsen av forsåpningen i henhold til den beste arbeidsmåte ifølge oppfinnelsen som man for tiden kjenner til er som følger:

FORSÅPNINGSBETINGELSER

	<u>Brukbart arbeidsområde</u>	<u>Foretrukket</u>
Temperatur, °C	75 - 130	75 - 100
Tid	1 - 3 timer	1 - 3 timer
Vektforhold av alkoholisk forsåpningsoppløsning til stivelse-akrylnitril kopolymer	9 - 11	10 - 11
Gram base i 100 ml av alkoholisk forsåpningsoppløsning	5 - 10	5 - 7
Gram vann i 100 ml alkoholisk forsåpningsoppløsning (når metanol anvendes)	34 - 42	39 - 42
Gram vann i 100 ml alkoholisk forsåpningsoppløsning (når etanol anvendes)	20 - 24	20 - 22

132481

4

De følgende eksempler skal tjene til ytterligere klargjørelse av oppfinnelsen.

Eksempel 1

Fremstilling av stivelse-akrylnitril podkopolymer

Et slam av 97 g maisstivelse (basert på tørrvekt) i 1330 ml vann ble opphetet og spytt med nitrogen under omrøring i en halv time ved 60°C. Derpå ble blandingen avkjølt til 20°C. Akrylnitril (97 g, stivelse:akrylnitril molforhold 1:3) og 70 ml av ceriumammoniumnitrat-oppløsning $\sqrt{\text{mol/10}}$ cerium ion i N/1 salpetersyre (HNO_3) ble tilsatt i denne rekkefølge og man lot blandingen få reagere i 1 time ved et temperaturområde på 20 - 50°C. Slammet ble nøytralisert til en pH av 6 - 7 og filtrert. Produktet ble vasket og derpå tørket ved 45°C til et fuktighetsinnhold av 3 - 5 %.

Eksempler 2 - 6

I disse eksempler ble fremgangsmåten som angitt i eksempel 1 anvendt for å få produkter med stivelse:akrylnitril molforhold av h.h.v. 1:1, 1:2, 1:4, 1:5 og 1:6. Nitrogeninnholdet og prosent for teoretisk utbytte av produktene man fikk er vist i tabell I.

Tabell I

Eksempel	Stivelse:AN molforhold	%N ₂	% utbytte (1)
2	1:1	6,0	95,5
3	1:2	10,1	97,5
1	1:3	12,5	96,4
4	1:4	13,9	95,1
5	1:5	14,9	ikke bestemt
6	1:6	18,0	94,7

(1) % utbytte = $\text{Vekt av kopolymer} \times 100 / (\text{vekt av stivelse} + \text{vekt av akrylnitril})$.

Eksempler 7 - 9

Stivelseslammet i eksempel 7 ble forbehandlet før podningen ved spyling med nitrogen (N₂) i 1 time ved 25°C. I eksemplene 8 og 9 ble imidlertid stivelseslammene behandlet på liknende måte, men i 30 minutter og ved 60° resp. 65°C. Data med hensyn til virkningen av disse stivelse for-behandlinger er vist i tabell II.

132481

Tabell II

Eksempel	Stivelse:AN forhold	For-behandling	% utbytte
7	1:4	1 time, 25°C	92,7
8	1:4	$\frac{1}{2}$ time, 60°C	95,1
9	1:4	$\frac{1}{2}$ time, 65°C	92,0

Disse resultater viser at forbehandlingen av av stivelsen ved 60°C forbedrer det prosentuelle utbyttet med 2,5 - 3,0 %. 65°C for-behandlingen ga et geleaktig produkt som det var vanskelig å filtrere. Det lavere utbyttet skyldtes delvis partielt oppløslige fraksjoner som passerte gjennom filterpapiret og som ble felt ut i filtratet.

Eksempler 10 - 13

I disse eksempler ble konsentrasjonen av ceriumkatalysatoren variert fra 4×10^{-3} til $7,5 \times 10^{-3}$ mol pr. liter av podedoppløsningen med for-behandling som i eksempel 8. Dataene i tabell III viser at katalysatorkonsentrasjonen innenfor det ovenfor anførte området gir et godt produktutbytte av 95 +%.

Tabell III

Eksempel	Stivelse:AN forhold	Konsentrasjon av ceriumkatalysator ($\times 10^{-3}$ M/liter)	% utbytte
10	1:4	7,5	98,0
11	1:4	6,0	95,0
12	1:4	4,0	95,7
13	1:4	5,0	95,3

Eksempler 14 - 16

I eksemplene 14 - 16 ble reaksjonstiden for polymeriseringen variert, 15, 30 og 45 minutter, under betingelsene som angitt ovenfor ved eksempel 13. Tabell IV viser at podningstiden øker produktutbyttet og prosent nitrogen

Tabell IV

Eksempel	Tid, minutter, podning	% utbytte	% N ₂
14	15	86,0	13,0
15	30	90,4	14,0
16	45	95,3	14,3

132481

Eksempler 17 - 19

Voksaktig mais, tapiokastivelse og potetstivelse ble podet med akrylnitril under betingelsene etter eksempel 13. Tapioka og potetstivelse krevet imidlertid lavere forbehandlingstemperaturer, som følge av deres lavere gelatineringstemperaturer. Dataene i tabell V viser podningsresultatene med disse stivelsesorter.

Tabell V

Eksempel	Stivelsesstype ⁽¹⁾	For-behandlings-temperatur	% utbytte	% N ₂
17	Voksaktig mais	60°C	93,0	14,2
18	Potetstivelse	50	91,6	14,0
19	Tapioka ⁽²⁾	53	93,0	13,9

(1) Stivelse:AN molforhold, 1:4

(2) Tapiokamel, spesiell kvalitet, Thailand.

Eksempel 20

Metakrylnitril (MAN) ble podet på maisstivelse. Denne monomer krevet en høyere temperatur og en lengre reaksjonstid enn det var nødvendig med akrylnitril (AN). Tabell VI viser betingelsene og resultatene av podningen.

Tabell VI

Eksempel	Stivelse:MAN molforhold	For-behandlings-temperatur	<u>Reaksjon</u>			
			Temp.	Tid timer	% utbytte	% N ₂
20	1:3	60°, 1 time	40°C	5-1/4	83	13,4

Eksempler 21 - 23

Når de podete stivelse-kopolymere forsåpes med en vandig kaliumhydroksyd (KOH) oppløsning har de resulterende produkter relativt gode væskeabsorberende egenskaper, men er utsatt for enzymangrep når de ble undersøkt med urin. Tre stivelse-podekopolymere fremstilt med stivelse:akrylnitril molforhold av 1:4, 1:5 og 1:6 ble forsåpet med vandige KOH-oppløsninger under anvendelse av den fremgangsmåte som er angitt i eksempel 1 i U.S. patent nr. 3 425 971. Stivelse-podekopolymere (8 g) ble reagert med 80 ml 10 % KOH (10 ml/gram) i en glasskolbe ved 80°C i 2 timer. Reaksjonsblandingen ble derpå blandet med 225 ml vann og nøytralisert med 5 N saltsyre (HCl) til en pH av 4,5. Det resulterende slam ble tilsatt langsomt under omrøring til 600 ml me-

tanol. Det filtrerte produkt ble vasket med 100 ml metanol (MeOH) og tørket i en vakuumovn ved 65°C.

Væskeopptaksverdiene (den absorberende evne) for disse produkter er vist i tabell VII.

Eksempler 24 - 26

Stivelse-podekopolymerene som ble anvendt i eksemplene 21 - 23 ble også forsåpet med en vandig-etanolisk-KOH-oppløsning. Fire gram stivelse-podekopolymer (stivelse:AN molforhold, 1:4) lot man reagere med en oppløsning sammensatt av 7,5 ml vann, 4 gram KOH, og 32 ml 95 % etanol ved 75 - 80°C (tilbakeførsbetingelser) i 2 timer. Produktet ble isolert ved å nøytralisere overskuddet av KOH til en pH av 7,5 med iseddik, det ble filtrert og vasket med etanol og tørket i vakuum ved 60°C i 5 timer. Dataene for fremstillingen og undersøkelsen av de forsåpete produkter som man fikk i eksemplene 21 - 23 og 24 - 26 er oppført i tabell VII.

Produktene fra den vandige-KOH og vandige-etanoliske-KOH forsåpning ble undersøkt med henblikk på deres vann- eller urin-opptak ved tilsetning til 1 g av produktet i et begerglass, maksimumsvolumet av væske som ikke ga noe produkt pastastrømning når begerglasset ble snudd opp og ned.

"Fortynning" (thinning) av urin-produktpastaen antas å skyldes enzymatisk virkning av amylase (i urin) på karbohydrat (stivelse) fraksjonen i kopolymeren. Det har vist seg at produkter (urinpasta) fra eksemplene 21 - 23 som ble fremstilt ved vandig-KOH forsåpning (tidligere anvendt metode) ble fortynnet i løpet av 3 - 6 timer, mens produkter fremstilt med vandig-alkoholisk-KOH oppløsninger i henhold til oppfinnelsen (eksemplene 24 - 26), ikke ble fortynnet eller uttynnet med urin selv etter 22 timer, og dessuten oppviste de sistnevnte produkter en større absorberende evne likeoverfor både vann og urin.

Tabell VII

Eksempler	Stivelse:AN molforhold	Forsåpning		Væskeopptak, ml/g produkt			
		Vandig-KOH	Vandig-alkoholisk-KOH	ml vann	ml urin	Fortynning (1)	
21	1:4	x		72	40	(+) 3 timer	
22	1:5	x		58	25	(+) 22 "	
23	1:6	x		46	22	(+) 6 "	
24	1:4		x	84	45	(-) 22 "	
25	1:5		x	70	32	(-) 22 "	
26	1:6		x	86	36	(-) 7 "	

∞ —

(1) (+) - Positiv fortynning av urin-produkt pasta.

(-) - Ingen fortynning av urin-produkt pasta.

132481

Eksempler 27 - 34

Mengden av vann i den vandige-alkoholiske-KOH forsåpningsblanding innvirker på væskeopptakningen av den ferdige forsåpete stivelse-akrylnitril podekopolymer. En av de to alkoholer, etanol eller metanol, ble anvendt i den vandige-alkoholiske-KOH reaksjonsblanding. Reaksjonen ble utført i en Parr-trykkbombe ved temperaturer av 75 - 129°C i en halv til to timer. Reaksjonsbetingelsene og produktundersøkelsesdataene er vist i tabell VIII.

132481

10

Tabell VIII

Eksempel	% KOH	Stivelse- molforhold	Gram vann/100 ml av forsåpnings- oppløsning	% N ₂	Alkohol	Temp. C	Væskeopptak, ml/g		
							Vann	Urin	Fort�ynning
27	7,0	1:4	21,3	3,6	Etanol	79	84	41	(-)
28	6,9	"	21,3	4,3	Metanol	100	25	19	(-)
29	7,2	"	31,3	4,7	"	79	38	29	(-)
30	7,2	"	41,7	4,4	"	80	93	43	(-)
31	7,0	"	36,3	4,6	"	83	70	40	(-)
32	7,0	"	40	4,2	"	90	75	40	(-)
33	7,0	"	36,0	4,6	"	100 (1)	59	32	(-)
34	7,0	"	36,0	3,7	"	129 (2)	75	44	(-)

(1) Reaksjonstid 30 minutter.

(2) Reaksjonstid 50 minutter.

En økning i vanninnholdet fra 21 til 42 % i den vandige metanoliske-KOH blanding øker væskeopptaket av stivelse-polyakrylnitrilproduktet flere ganger. Metanol krever mere vann for forsåpningen enn ved et etanolsystem.

Det optimale vanninnhold i gram pr. 100 ml av forsåpningsoppløsningen for metanol er ca. 39 - 42 og for etanol ca. 20 - 22.

Eksempler 35 - 38

I disse eksempler blir podningen og forsåpningen utført i det samme kar uten mellomliggende utvinning og rensning av podekopolymeren. Podningen ble utført på vanlig måte under anvendelse av den mengde vann i podningstrinnet som kreves for det påfølgende forsåpningstrinn. Etter at polymeren var dannet ble tilsatt kaliumhydroksyd (KOH) og metanol, og forsåpningen ble utført ved 93 - 96°C under trykk i en lukket reaktor i to timer. Den ovenfor angitte fremgangsmåte, dvs. podning og forsåpning i den samme reaktor ga produkter med høyere væskeopptaksverdier enn de produkter som var fremstilt ved en to-trinns fremstilling omfattende isolering og tørkning av mellomproduktet stivelse-akrylnitril kopolymeren. Reaksjonsbetingelsene og produktforsøksresultatene er vist i tabell IX.

132481

12

Tabell IX

Podning			Forsåpning		Væskeopptak, ml/g	
Eksempel	Stivelse:AN molforhold	Cerium Xx 10 ⁻³ M/liter	% faste stoffer	Gram vann/100 ml av forsåpnings- oppløsning	% N ₂ utbytte (1)	Vann . Urin Fertygning
35(3)	1:3	4,7	13,3	37,4	3,2	80 46 (-)
36(3)	1:3	7,5	12,5	41,8	3,2	105 55 (-)
37(2)	1:3	5,2	13,5	36,7	3,2	92 42 (-)
38(3)	1:4	7,5	12,5	40,5	3,9	105 47 (-)

$$(1) \% \text{ utbytte} = \frac{\text{Gram produkt} \times 100}{\text{gram stivelse}}$$

(2) 6,5 % KOH i forsåpningsoppløsningen

(3) 7,0 % KOH i forsåpningsoppløsningen

132481

Eksempler 39 - 43

Stivelse-podekopolymerene som er beskrevet i eksemplene 17 - 20 ble forsåpet med en vandig-alkoholisk-KOH oppløsning. Tabell X angir forsåpningsbetingelsene og forsøksresultatene.

Tabell X

Eksempel	Stivelse-monomer	% KOH	Alkohol	Gram vann/100 ml av forsåpnings- oppløsning	Væskeopptak, ml/g	
					Vann	Urin
39	Voksaktig mais-AN ⁽¹⁾	8	Etanol (3)	24	92	50 (-)
40	Voksaktig mais-AN ⁽¹⁾	7	Metanol (3)	37,5	114	55 (-)
41	Potet-AN ⁽¹⁾	8	Etanol (3)	22,5	53	45 (-)
42	Tapioke-AN ⁽¹⁾	8	Etanol (3)	25,8	78	35 (+) 6 timer
43	Mais-metakrylnitrit ⁽²⁾	8	Etanol (3)	25,8	43	23 (-)

(1) Stivelse:AN molforhold - 1:4

(2) Stivelse:monomer molforhold - 1:3

(3) Reaksjonsbetingelser under forsåpning:

Etanol: to timer ved 75 - 78°C, under tilbakelep.

Metanol: to timer ved 93 - 96°C, i en Parr-bombe.

Eksempler 44 - 45

Forsåpning av en kodekopolymer (stivelse:AN molforhold 1:3) ble utført med en vandig metanolisk-natriumhydroksyd (NaOH) oppløsning. Tabell XI viser forsøksresultatene. Væskeabsorpsjonsegenskapene av de erholdte produkter er liknende de produkter som man fikk fra anvendelsen av vandig metanolisk KOH. Produktene var stabile likeoverfor enzymatisk innvirkning av urin.

Tabell XI

Eksempel	Gram vann/ 100 ml forsåpnings- oppløsning	% NaOH	% N ₂ i produktet	Væskeopptak, ml/g		
				Vann	Urin	Fortynning
44	39,5	7	3,1	78	37	-
45	39,5	5	3,5	80	42	-

Eksempler 46 - 48

I eksemplene 46 - 48, stivelse:AN molforhold av 1:1, 1:2 og 1:3 ble anvendt. Stivelse-akrylnitril kopolymerproduktene ble forsåpet med vandige etanoliske-KOH blandinger i en Parr-bombe. Tabell XII gir dataene for fremstillingen og for undersøkelsen av produktene. Som det vil sees vil en økning i stivelse:AN molforholdet øke væskeopptaket av de forsåpete produkter.

Tabell XII

Eksempel	Kopolymer		Forsåpning		Væskeopptak, ml/g		
	Stivelse:AN mol- forhold	% N ₂	% KOH	% N ₂ i produktet	Vann	Urin	Fortynning
46	1:1	6,0	6,9	2,0	28	20	(+) 15 t.
47	1:2	10,1	7,1	3,6	51	31	-
48	1:3	12,5	7,0	3,7	82	47	-

132481

16

P A T E N T K R A V

1. Alkalimetallkarboksylatsalt av en stivelse/polyakrylnitril-podekopolymer eller en stivelse/polymetakrylnitril-podekopolymer, i form av et granulært vann-uoppløselig fast stoff som er i stand til å absorbere mer enn 50 vektdeler vann pr. del, mens det samtidig bibeholder sine granulære egenskaper, k a r a k t e r i s e r t ved at nevnte salt er fremstilt ved forsåpning av nevnte stivelse/polyakrylnitril-podekopolymer eller nevnte stivelse/polymetakrylnitril-podekopolymer med en vandig slkoholisk oppløsning av en alkalibase.

2. Alkalimetallkarboksylatsalt i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det er anvendt en vandig metanolisk oppløsning av en alkalibase, idet mengden av vann i nevnte oppløsning utgjør fra 34 til 42 gram pr. 100 ml av forsåpningsoppløsningen, eller en vandig etanolisk oppløsning av en alkalimetallbase, idet mengden av vann i oppløsningen utgjør fra 20 til 24 gram pr. 100 ml av forsåpningsoppløsningen.