

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 925892 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 925892

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
A61L 15/22
A61L 15/60
C08J 3/12

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 20.11.1990

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 28.12.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 28.12.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 20.11.1990 PCT/EP1990/001981
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

29.06.1990 DE 4020780

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, Bäkerpfad 25 4150 Krefeld, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Dahmen, Kurt, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Mertens, Richard, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Jauhemaisia, silloitettuja, vesipitoisia nesteitä ja verta absorboivia polymeerejä, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö absorbointina hygieniatuotteissa

Pulverformiga, tvärbundna polymerer, som absorberar vattenhaltiga vätskor och blod, förfarande för framställning av dessa och användning av dessa som absorptionsmedel i sanitetsprodukter

Jauhemaisia, silloitettuja, vesipitoisia nesteitä ja verta absorboivia polymeerejä, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö absorbointiaineena hygieniatuotteissa

5 Keksintö koskee jauhemaisia, silloitettuja, vesipitoisia nesteitä ja verta absorboivia polymeerejä (superabsorbentteja), joilla on parannetut ominaisuudet turpoamisen ja vesipitoisten nesteiden pidätyskyvyn suhteen kuorituksen alaisina, menetelmää näiden polymeerien valmistamiseksi ja niiden käyttöä imevissä saniteettituotteissa, kuten vauvanvaipoissa, aikuisten inkontinenssituotteissa, kuukautissuojissa ja haavasiteissä.

 Superabsorbentit ovat veteen liukenemattomia silloitettuja polymeerejä, joilla on kyky turpoamisen ja hydrogeelien muodostuksen kautta ottaa vastaan suuria määriä vesipitoisia nesteitä ja elimistön nesteitä, kuten esimerkiksi virtsaa tai verta, ja pidättää imeytyneet nesteet määrätyn paineen alaisina. Näiden tunnusmerkillisten absorbointiominaisuuksien vuoksi näitä polymeerejä käytetään
15 pääasiassa saniteettituotteisiin, kuten esimerkiksi vauvanvaippoihin ja terveyssiteisiin, sisällytettyinä.

 Tällä hetkellä kaupallisesti saatavissa olevien superabsorbenttien kohdalla on kyse silloitetuista polyakryylihapoista tai silloitetuista tärkkelys-akryylihappo-
25 oksaspolymeraateista, joiden karboksyylioryhmät on osittain neutraloitu natrium- tai kalsiumhydroksidilla.

 Jauhemaisia superabsorbentteja valmistetaan pääasiassa seuraavilla kahdella menetelmällä:

 Ensimmäisen menetelmän mukaisesti osittain neutraloitu akryylihappo muutetaan vesiliuoksessa polyfunktio-
30 naalisen silloitusaineen läsnä ollessa geeliksi, joka sitten hienonnetaan, kuivataan, jauhetaan ja seulotaan haluttuun hiukkaskokoon. Tämä liuospolymeerointi voidaan toteuttaa vuo- tai eräpolymeerointina. Patenttikirjallisuudessa
35 esitetään laaja kirjo vaihtelumahdollisuuksia pitoisuus-

suhteiden, lämpötilan ja silloitteiden ja käynnisteiden lajin ja määrän suhteen. Tyypillisiä menetelmiä kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 4 286 082, DE-patenttijulkaisussa 2 706 135 ja US-patenttijulkaisussa 4 076 663.

5 Toinen menetelmä on käänteinen suspensio- tai emulsiopolymerointimenetelmä. Tässä menetelmässä osittain neutraloidun akryylihapon vesiliuos dispergoidaan suojakolloidien tai emulgaattoreiden avulla hydrofobiseen, orgaaniseen liuotteeseen ja käynnistetään polymeraatio radikaalikäynnisteiden avulla. Polymeraation päätyttyä poistetaan
10 vesi atseotrooppisesti reaktioseoksesta, erotetaan polymeerituote suodattamalla ja kuivataan se. Silloitusreaktio voidaan toteuttaa polymeroimalla joukkoon monomeeriliuokseen liuotettua polyfunktionaalista silloitetta ja/tai sopivan silloitteen reaktiolla polymeerin funktionaalisten
15 ryhmien kanssa jonkin valmistusvaiheen aikana. Tätä menetelmäperiaatetta kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 4 340 076, DE-patenttijulkaisussa 3 713 601 ja DE-patenttijulkaisussa 2 840 010.

20 Superabsorbenttien kehittämisessä etusijalla oli aluksi yksinään sängen hyvä turpoamiskyky aineen ollessa kosketuksessa nesteen kanssa, jota kutsutaan myös vapaaksi turpoamiskapasiteetiksi, mutta myöhemmin on osoittautunut, että merkitystä ei ole pelkästään absorboituneen nesteen
25 määrällä, vaan myös turvonneen geelin lujuudella. Absorptiokyky tai myös turpoamiskyky tai vapaa turpoamiskapasiteetti ja toisaalta geelin lujuus edustavat silloitetun polymeerin kohdalla kuitenkin vastakkaisia ominaisuuksia, kuten kuvataan jo US-patenttijulkaisussa 3 247 171 ja lisäksi
30 US-patenttijulkaisussa Re 32 649. Tämä merkitsee, että polymeereillä, joilla absorptiokyky on erityisen suuri, on vain pienehkö turvonneen geelin lujuus, mistä on seurauksena, että geeli muuttaa muotoaan käyttöpaineen (esimerkiksi kehon paineen) alaisena ja nesteen jakautumisen ja vastaanoton jatkuminen estyy. US-patenttijulkaisun
35

Re 32 649 mukaan tulee siksi pyrkiä tasapainoiseen suhteeseen imukykyyn (geelintilavuuden) ja geelin lujuuden välillä, jotta käytettäessä mainitunlaista superabsorbenttia vaipparakenteessa taataan nesteen vastaanotto, nesteen
 5 kuljetus ja vaipan ja ihon kuivuus. Tällöin ei ole tärkeää pelkästään se, että polymeeri pystyy pidättämään nesteen paineen myöhemmän vaikutuksen alaisena, kun polymeeri on ensin päässyt turpoamaan vapaasti, vaan myös se, että se ottaa vastaan nesteitä myös samanaikaisesti, ts. nesteen
 10 imeytymisen aikana esiintyvän paineen alaisena, jollainen on tilanne käytännön olosuhteissa, kun vauva tai henkilö istuu tai makaa saniteettituotteen päällä tai esiintyy leikkausvoimia, esimerkiksi jalkojen liikkeiden vuoksi. Tätä erityistä absorptio-ominaisuutta kutsutaan EP-julkaisussa 0 339 461 vastaanotoksi paineen alaisena.
 15

Lisääntyvään suuntaukseen, jonka mukaan saniteettituotteista tehdään yhä pienempiä ja ohuempia ymmärrettävistä esteettisistä syistä ja myös ympäristönäkökohtien (jätetilavuuden pienennys) vuoksi, pystytään vastaamaan
 20 vain pienentämällä suuritilavuuksisen fluffin osuutta vaipoissa ja suurentamalla samalla superabsorbentin osuutta.

Siksi superabsorbentin täytyy ottaa vastaan nesteen vastaanottoon ja kuljetukseen liittyviä lisätehtäviä, jotka fluffi on aiemmin täyttänyt ja joita nykyisin tunnetut
 25 superabsorbentit eivät pysty riittävästi täyttämään.

Tämän keksinnön päämääränä on siksi saada aikaan superabsorboivia polymeerejä, joilla on erityisessä määrin tunnusmerkillinen ominaisuuksien yhdistelmä, kuten korkea pidätyskapasiteetti, korkea geelin lujuus ja korkea vastaanottokyky paineen alaisena. Tämä keksinnön yhtenä lisäpäämääränä on saada aikaa menetelmä mainitunlaisen absorbentin valmistamiseksi.
 30

Tähän päämäärään päästään patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkillisen osan mukaisesti. Yllättävästi on osoit-
 35 tautunut, että päällystämällä hiukkasmainen absorbentti-

hartsit 0,1 - 5 paino-% :lla alkyleenikarbonaatteja ja kuumentamalla sitten lämpötilaan 150 - 300 °C voidaan saavuttaa merkitsevä parannus vastaanotossa paineen alaisena pidätysarvojen ja geelin lujuuksien ollessa samalla korkeita.

Vettä absorboivienhartsien pintakäsittely on ennestään tunnettua. Niinpä US-patenttijulkaisussa 4 043 952 suositellaan veteen dispergoitavuuden parantamiseksi polyvalenttisia metalliyhdisteitä ja US-patenttijulkaisussa 4 051 086 glyksaalia vastaanottonopeuden parantamiseksi. EP-julkaisussa 0 083 022 (veteen dispergoitavuuden ja absorptiokyvyn parantamiseksi), DE-hakemusjulkaisussa 3 331 644 (kestävyyden parantamiseksi suolaliuosten suhteen vedenvastanonottonopeuden ollessa suuri), DE-hakemusjulkaisussa 3 507 775 (samoin suolojenkestävyyden parantamiseksi nesteen absorption ja geelinlujuuden ollessa hyviä), DE-hakemusjulkaisussa 3 523 617 (soluvuuden parantamiseksi ja agglomeroitumisen estämiseksi), DE-hakemusjulkaisussa 3 628 482 (veden vastaanoton parantamiseksi toistuvassa käytössä) ja EP-julkaisussa 0 349 240 (tasapainon saavuttamiseksi absorptiokyvyn ja absorptionopeuden samoin kuin geelin lujuuden ja imykyvyn välillä) kuvataan hartsi- tai jälkikäsittelyä di- tai polyfunktionaalisia ryhmiä sisältävillä silloitteilla, jotka pystyvät reagoimaan karboksyyli- tai karboksylaattiryhmien tai polymeerin sisältämien muiden ryhmien kanssa. Tällöin jauhe joko sekoitetaan suoraan komponenttien kanssa, mahdollisesti käyttämällä mukana pieniä määriä vettä ja liuotetta, tai dispergoidaan jauhe inerttiin liuotteeseen tai dispergoidaan 10 - 40 paino-% vettä sisältävät polymeerit hydrofiiliseen tai hydrofobiseen liuotteeseen ja sekoitetaan ne sen jälkeen tai samanaikaisesti silloitteen kanssa. Silloitteina voidaan käyttää polyglysidyylietteriä, halogeeniepoksiyhdisteitä, polyoleja, polyamiineja tai polyisosyanaatteja. Näiden ohella mainitaan DE-hakemusjulkaisussa

3 314 019, EP-julkaisussa 0 317 106 (kummassakin suurten absorboituvien määrien ja suuren absorptiionopeuden saavuttamiseksi) ja DE-hakemusjulkaisussa 3 737 196 (suuri absorptiokyky ja suuri vastaanottonopeus geelin lujuuden ollessa samalla korkea) lisäksi polyfunktionaaliset atsi-
 5 ridiiniyhdisteet, alkyyliidi(tri-)halogenidit ja öljyliu-
 koiset polyepoksiyhdisteet. DE-hakemusjulkaisussa
 3 503 458 (polymeerin aikaansaamiseksi, jolla on hyvä ve-
 denabsorptiokyky, suuri vedenimemisnopeus ja korkea geelin
 10 lujuus geelin ollessa tarttumaton) tapahtuu silloitteen
 levittäminen polymeerihartsille inertin epäorgaanisen jau-
 hemaisen materiaalin, kuten SiO_2 :n, läsnä ollessa käyttä-
 mättä orgaanisia liuotteita. Kaikille näille menetelmille
 on yhteistä, että myöhemmin tehdään hartsien lämpökäsitte-
 15 ly, ja lisäksi se, että pintakäsittelyyn käytettävissä
 silloitteissa on vähintään kaksi funktionaalista ryhmää.

Edellä kuvattu tekniikan taso ei viittaa siihen, että absorbenttihartsien pintakäsittelyllä voidaan suuren-
 taa vastaanottoa paineen alaisena tai saavuttaa ominai-
 20 suusyhdistelmä, joka koostuu samanaikaisesti suuresta pi-
 dätyskapasiteetista, geelin hyvästä lujuudesta ja suursta
 vastaanottokyvystä paineen alaisena.

Useimmilla tähän asti käytetyistä silloitteista on haitallisia toksisia ominaisuuksia. Siksi niitä ei voida
 25 käyttää niin herkällä alueella kuin hygienia-alalla poten-
 tiaalisten terveysvaarojen vuoksi. Vielä suhteellisen vaa-
 rattoman ihonärsytysvaaran ohella on epoksi-, glysidyyli-
 ja orgaanisilla halogeeniyhdisteillä ja isosyanaateilla
 herkistävä vaikutus, ja ne ovat potentiaalisesti syöpää
 30 aiheuttavia ja mutageenisia. Polyamiinien käytön esteenä
 on mahdollinen nitrosamiinien muodostuminen. Kun kyseessä
 on käyttö vauvanvaipoissa ja muissa hygieniatuotteissa,
 täytyy polymeerihartseista joka tapauksessa poistaa huo-
 35 lollisesti reagoimaton osa toksikologisesti haitallisesta
 silloitteesta. Tämä vaatii ylimää räisiä ja työläitä puh-

distusvaiheita, jotka lisäävät voimakkaasti tunnettujen valmistusmenetelmien kustannuksia ja tekevät niistä epäta-
loudellisia.

Alkyleenikarbonaatteina voidaan keksinnön mukaises-
5 ti käyttää esimerkiksi seuraavia aineita: 1,3-dioksolan-
2-oni, 4-metyyli-1,3-dioksolan-3-oni, 4,5-dimetyyli-1,3-
dioksolan-2-oni, 4,4-dimetyyli-1,3-dioksolan-2-oni, 4-
etyyli-1,3-dioksolan-2-oni, 4-hydroksimetyyli-1,3-diokso-
lan-2-oni, 1,4-dioksan-2-oni, 4-metyyli-1,3-dioksan-2-oni,
10 4,6-dimetyyli-1,3-dioksan-2-oni ja 1,3-dioksepan-2-oni.
Erityisen edullisia ovat 1,3-dioksolan-2-oni ja 4-metyyli-
1,3-dioksolan-2-oni.

Vettä absorboiva hartsi, joka voidaan käyttää pääl-
lystykseen, saadaan polymeroimalla 55 - 99,9 paino-% mono-
15 meereja, jotka sisältävät happoryhmiä, kuten esimerkiksi
akryylihappoa, metakryylihappoa, 2-akryyliamido-2-metyyli-
propanisulfonihappoa tai näiden monomeerien seoksia; hap-
poryhmistä vähintään 25 mol-% on läsnä neutraloituneina,
esimerkiksi natrium-, kalium- tai ammoniumsuoloina. Neut-
20 raloitumisaste on edullisesti vähintään 50 mol-%. Erityi-
sen edullinen on hartsi, joka koostuu silloitetusta akryy-
lihaposta tai metakryylihaposta, jonka neutraloitumisaste
on 50 - 80 mol-%.

Vettä absorboivien hartsien valmistamiseksi voidaan
25 muina monomeereina käyttää 0 - 40 paino-% akryyliamidia,
metakryyliamidia, hydroksietyyliakrylaattia, dimetyyliami-
noalkyyli(met)akrylaattia, dimetyyliaminopropyyliakryyli-
amidia tai akryyliamidopropyyli-
30 trimetyyliammoniumkloridia.
Suuremmat osuudet kuin 40 % näitä monomeereja heikentävät
hartsien turpoamiskykyä.

Silloitteina voidaan käyttää kaikkia yhdisteitä,
joissa on vähintään kaksi etyleenisesti tyydyttymätöntä
kaksoissidosta tai yksi etyleenisesti tyydyttymätön kak-
soissidos ja happoryhmien kanssa reagoiva funktionaalinen
35 ryhmä tai useampia happoryhmien kanssa reagoivia funktio-

naalisia ryhmiä. Esimerkkeinä manittakoon polyolien akrylaatit ja metakrylaatit, kuten butaanidolidiakrylaatti, heksaanidolidimetakrylaatti, polyglykolidiakrylaatti, trimetylolipropaanitriakrylaatti tai allyyliakrylaatti, diallyyliakryyliamidi, triallyyliamiini, diallyylieetteri, metyleenibisakryyliamidi ja N-metyloliakryyliamidi.

Vesiliukoisina polymeereinä vettä absorboiva hartsi voi sisältää 0 - 30 paino-% osittain tai kokonaan saippu-
oitua polyvinyylialkoholia, polyvinyylipyrrolidonia, tärkkelystä tai tärkkelysjohdannaisia, polyglykoleja tai polyakryylihappoja. Näiden polymeerien moolimassa ei ole ratkaiseva, kunhan ne ovat vesiliukoisia. Edullisia vesiliukoisia polymeerejä ovat tärkkelys ja polyvinyylialkoholi ja näiden polymeerien seokset. Mainitunlaisten vesiliukoisten polymeerien edullinen pitoisuus vettä imevässä hartsissa on 1 - 5 paino-% , erityisesti kun läsnä on tärkkelystä ja/tai polyvinyylialkoholia liukoisena polymeerinä. Vesiliukoiset polymeerit voivat olla happoryhmiä sisältävien polymeerien kanssa muodostettuina oksaspolymeereinä.

Sellaisten hartsien ohella, joita saadaan osittain neutraloidun akryylihapon silloittavalla polymeraatiolla, käytetään edullisesti hartseja, jotka sisältävät lisäksi oksaspolymeeroitua tärkkelystä tai polyvinyylialkoholia.

Käytettävän absorbenttihartsin hiukkasmuodon suhteen ei ole olemassa erityisiä rajoituksia. Polymeeri voi olla helminä, joita on valmistettu käänteisellä suspensio-
polymeraatiolla, tai epäsäännöllisen muotoisina hiukkasi-
na, joita saadaan kuivaamalla ja jauhamalla hienoksi liuos-
polymeraatiosta peräisin oleva geelimassa. Hiukkaskoko on normaalisti 20 - 2000 µm, edullisesti 50 - 850 µm.

Päällystyksen tekemiseksi voidaan vettä absorboivat hartsit sekoittaa alkyleenikarbonaatin vesi-alkoholiliuoksen kanssa. Alkoholimäärä määräytyy alkyleenikarbonaatin liukoisuuden mukaan, ja pidetään teknisistä syistä, kuten

esimerkiksi räjähdysvaaran estämiseksi, mahdollisimman pienenä. Soveltuvia alkoholeja ovat metanoli, etanoli, butanoli ja butyylylglykoli samoin kuin näiden alkoholien seokset. Edullinen liuote on vesi, jota käytetään
 5 0,3 - 5,0 paino-% hartsin määrästä. On myös mahdollista levittää alkyleenikarbonaatti jauheseoksesta käsin, esimerkiksi yhdessä epäorgaanisen kantajamateriaalin, kuten SiO_2 :n kanssa.

Haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi vaaditaan
 10 alkyleenikarbonaatin yhtenäistä jakautumista hartsijauheelle. Sen aikaansaamiseksi sekoitus tehdään sopivissa sekoittimissa, kuten esimerkiksi leijukerrossekoittimessa, lapasekoittimessa, sekoitusvalssissa tai kaksiruuvisekoittimessa.

15 On myös mahdollista tehdä absorbenttihartsin päällystys jonkin menettelyvaiheen aikana polymeerihartsin valmistuksen yhteydessä. Tähän soveltuu erityisesti käänteissuspensiopolymeraatioprosessi.

Päällystystä seuraava lämpökäsittely tehdään lämpötilassa 150 - 300 °C, edullisia alkyleenikarbonaatteja käytettäessä lämpötilassa 180 - 250 °C. Lämpötila riippuu viipymisajasta ja alkyleenikarbonaattilajista. Lämpötilassa 150 °C täytyy lämpökäsittelyä jatkaa usean tunnin ajan, kun taas lämpötilassa 250 °C riittää muutama minuutti,
 25 esimerkiksi 0,5 - 5 minuuttia, haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Lämpökäsittely voidaan tehdä tavanomaisissa kuivaimissa tai uuneissa; esimerkkeinä mainittakoon pyörivät putkiuunit, leijukerroskuivaimet, lautaskuivaimet ja infrapunakuivaimet.

30 Keksinnön mukaisia polymeerejä voidaan teollisesti valmistaa vuo- tai erämenettelyllä. Keksinnön mukaisia aineita voidaan käyttää laajoilla käyttöalueilla. Kun niitä käytetään esimerkiksi absorbentteina terveyssiteissä ja vaipoissa tai haavasiteissä, on niillä kyky absorboida
 35 nopeasti suuria määriä kuukautisverta, virtsaa tai muita

elimistön nesteitä. Absorptiokyky ja -nopeus samanaikaisen painekuorimituksen alaisena on paljon suurempi kuin tunnetuilla tuotteilla. Koska keksinnön mukaiset aineet pidättävä absorboituneet nesteen myös paineen alaisina, ovat ne erityisen käyttäjäystävällisiä. Ne soveltuvat edullisesti käytettäviksi suurempina pitoisuuksina hydrofiilisestä kuitumateriaalista, kuten esimerkiksi fluffista, lasketuna, kuin mitä tähän asti on ollut mahdollista, ja niillä on erinomaiset absorptio-ominaisuudet rakenteissa, jotka sisältävät 98 - 20 paino-% hydrofiilisiä kuituja ja 2 - 80 paino-% absorbenttihartsia.

Keksinnön mukaisesti päällystettyjä polymeerejä käytetään mitä erilaisimpiin käyttötarkoituksiin tarkoitetuissa absorbenttituotteissa, esimerkiksi sekoittamalla aine paperin, fluffin tai synteettisten kuitujen kanssa, jakauttamalla se paperista, fluffista tai kutomattomista tekstiileistä valmistettujen substraattien väliin tai muotoilemalla se kantajamateriaaleihin sisällytettynä rainaksi.

Polymerihartsien päällystykseen keksinnön mukaisesti käytettävillä alkyleenikarbonaateilla ei ole toksikologisesti haitallisia ominaisuuksia.

Superabsorbenteilla, jotka valmistetaan päällystämällä keksinnön mukaisilla alkyleenikarbonaateilla ja kuumentamalla sen jälkeen, on yllättävästi merkitsevästi parantunut nesteen vastaanotto paineen alaisina nopeuden ja kokonaiskapasiteetin suhteen geelin lujuuden ja retention ollessa samalla hyviä, jolloin saavutetaan erityisesti nesteen vastaanoton sangen korkea alkunopeus, niin että 80 % kokonaiskapasiteetista saavutetaan jo 15 min:n kuluessa. Vastaanotto paineen alaisena (AUL) on yli 25 g/g, edullisesti yli 27 g/g kuormituksen ollessa 20 g/cm² retentionarvojen (TB) ollessa vähintään 28 g/g, edullisesti yli 30 g/g, kun absorptio mitataan 0,9-%:isella natriumkloridiliuoksella. Retention ja paineen alaisena tapahtu-

van vastaanoton summa on yli 53 g/g, edullisesti yli 60 g/g. Keksinnön mukaisten tuotteiden geelin lujuus on vähintään 2000 N/m² geelivolyymin ollessa 28 g/g.

Testausmenetelmät

- 5 Vettä absorboivien hartsien karakterisoimiseksi mitattiin retentio (TB), vastaanotto paineen alaisena (AUL) ja leikkausmoduuli.

Retentio määritetään teepussimenetelmällä ja ilmoitetaan kolmen mittauksen keskiarvona. Noin 200 mg hartsia suljetaan teepussiin ja pidetään 20 min upotettuna 0,9-%:iseen NaCl-liuokseen. Sen jälkeen teepussia sentrifugoidaan 5 min sentrifugissa (läpimitta 23 cm, pyörimistaajuus 1400 min⁻¹) ja punnitaan se. Sokkoarvo voidaan mitata käsittelemällä vastaavasti vettä absorboivaa hartsia sisältämätön teepussi:

$$\text{Retentio} = \frac{\text{punnitustulos} - \text{sokkoarvo}}{\text{punnittu määrä}} \quad (\text{g/g})$$

20

Vastaanotto paineen alaisena (paine kuormitus 20 g/cm²) määritetään EP-julkaisussa 0 339 461 sivulla 7 kuvatulla menetelmällä: Seulapohjalla varustettuun sylinteriin lisätään punnittu määrä superabsorbenttia ja kuormitetaan jauhetta männällä, joka saa aikaan paineen 20 g/cm². Sitten sylinteri asetetaan Demand-Absorbency-Tester-(DAT-)laitteeseen, jossa superabsorbentin annetaan imeä tunnin ajan 0,9-%:ista NaCl-liuosta.

Leikkausmoduuli mitataan Carri-Med-Stress-Rheometer-laitteella käyttämällä levy-levyrakennetta. Leikkausmoduulin määrittämiseksi annetaan 1 g:n vettä absorboivaa hartsia turvota 1 tunti 28 g:ssa 0,9-%:ista NaCl-liuosta ja mitataan tästä turvotetusta geelistä sitten leikkausmoduuli taajuuden (0,1 - 10 Hz) funktiona. Taajuudella 10 Hz mitattu arvo ilmoitetaan varastomoduulina G'.

Vettä absorboivat hartsijauheet, joita käytettiin seuraavissa esimerkeissä alkyleenikarbonaatilla tehtävään päällystykseen, valmistettiin tunnetuilla liuos- ja suspensiopolymerointimenetelmillä. Kaikki prosenttiluvut on laskettu pulverista.

Esimerkki 1

Jauhemainen, trimetylolipropaanitriakrylaatilla silloitettu polyakryylihappo, joka oli neutraloitu 70-mooliprosenttisesti natriumsuolan muotoon, seulottiin hiukkaskokoalueelle 50 - 850 μm (jauhe A). 100 g jauhetta A sekoitettiin voimakkaasti hämmentämällä liuoksen kanssa, joka sisälsi 2,5 g 1,3-dioksolan-2-onia, vettä ja etanolia kutakin, ja kuumennettiin sitten 1 tunti uunissa, jonka lämpötila oli säädetty arvoon 180 °C. Vertailua varten sekoitettiin 100 g jauhetta A seoksen kanssa, joka sisälsi 2,5 g vettä ja 2,5 g etanolia, ja kuumennettiin samoin 1 tunti lämpötilassa 180 °C. Jäähdytymisen jälkeen jauheet seulottiin uudelleen hiukkaskokoalueelle 50 - 850 μm ja määritettiin retentio (TB), vastaanotto paineen alaisena (AUL) ja varastomoduuli G' .

	TB (g/g)	AUL (g/g)	Summa TB+AUL	G' (N/m ²)
25 Jauhe A	45	6	51	1200
Esimerkki 1	41	33	74	2600
Vertailuesimerkki 1, ilman 1,3-dioksolan-2-onia	45	6	51	1200

Esimerkit 2 - 4

Kolmea jauhemaista, eriasteisesti silloitettua polyakryylihappoa, jotka oli neutraloitu 70-mooliprosenttisesti natriumsuolan muotoon (jauheet B, C ja D), sekoitettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla 1,3-dioksolan-2-onin

kanssa ja kuumennettiin uunissa 1 tunti lämpötilassa 180 °C.

	1,3-dioksolan- 2-oni (%)	H ₂ O (%)	Etanoli (%)	TB (g/g)	AUL (g/g)	Summa TB+AUL	G' (N/m ²)
5							
	Jauhe B	---		39	11	50	1800
	Esimerkki 2	1,5	2,0	36	30	66	3000
	Jauhe C	---		36	13	49	2300
	Esimerkki 3	1,0	2,0	34	31	65	3200
10	Jauhe D	---		31	17	48	4000
	Esimerkki 4	0,2	1,0	30	30	60	4200

Esimerkit 5 - 8

100 g jauhetta B sekoitettiin veden ja etanolin seokseen liuotettujen erilaisten karbonaattien kanssa ja kuumennettiin uunissa lämpötilassa 215 °C.

20

	Karbonaatti	Karbonaatin määrä	Aika (min)	TB (g/g)	AUL (g/g)	Summa TB+AUL	G' (N/m ²)	
	Jauhe B	-	-	39	11	50	1800	
	Esimerkki 5	4-metyyli-1,3- dioksoolan-2-oni	2 g	20	37	31	68	2500
	Esimerkki 6	1,3-dioksan-2-oni	2 g	15	37	30	67	2600
25	Esimerkki 7	4-metyyli-1,3- dioksan-2-oni	2 g	30	36	33	69	2600
	Esimerkki 8	4-etyyli-1,3- dioksoolan-2-oni	2 g	20	37	30	67	2400

Esimerkit 9 - 13

Sekoitettiin erilaisia määriä 1,3-dioksolan-2-onia tai vettä 100 g:n kanssa jauhetta A ja kuumennettiin uunissa 1 tunti lämpötilassa 180 °C.

35

	1,3-dioksolan- / H ₂ O		TB	AUL	Summa	G'	
	2-oni (%)	(%)	(g/g)	(g/g)	TB+AUL	(N/m ²)	
	Jauhe A	-	-	45	6	51	1200
	Esimerkki 9	0,5	0,5	43	28	71	2350
40	Esimerkki 10	1,0	1,0	41	32	73	2450
	Esimerkki 11	1,5	1,5	40	34	74	2500
	Esimerkki 12	2,0	2,0	37	34	71	2700
	Esimerkki 13	3,5	3,5	32	32	67	2800

Esimerkit 14 - 19

100 g jauhetta B sekoitettiin 1,3-dioksolan-2-onin vesiliuoksen kanssa ja kuumennettiin lämpöpuhaltimella erilaisiin lämpötiloihin. Ilmavirtauksen lämpötila mitattiin ennen sen saattamista kosketukseen jauheen kanssa.

	1,3-dioksolan- 2-oni (%)	H ₂ O (%)	T °C	Aika min	TB (g/g)	AUL (g/g)	Summa TB+AUL
10	Jauhe B	-	-	-	39	11	50
	Esimerkki 14	2,5	215	5	38	28	66
	Esimerkki 15	2,5	215	10	36	29	65
	Esimerkki 16	2,5	215	20	34	28	62
	Esimerkki 17	1,0	250	2	38	29	67
15	Esimerkki 18	1,0	250	5	36	29	65
	Esimerkki 19	1,0	250	10	34	30	64

Esimerkit 20 - 23

Jauhemaisia, silloitettuja, tärkkelystä tai polyvinyylialkoholia sisältäviä polyakryylihappoja, jotka oli neutraloitu 70-mooliprosenttisesti natriumsuolan muotoon (jauheet E, F, G ja H), sekoitettiin 1,3-dioksolan-2-onin vesi-alkoholiliuosten kanssa ja kuumennettiin 2 tuntia uunissa lämpötilassa 170 °C.

	PVA ¹	Tärkkelys	EC*	H ₂ O	EtOH ²	TB	AUL	Summa	G'	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	g/g	g/g	TB+AUL	(N/m ²)	
30	Jauhe E	3,5	-	---		45	7	52	1300	
	Esimerkki 20	3,5	-	2	1	0	37	30	67	2400
	Jauhe F	4,5	-	---		45	6	51	1200	
	Esimerkki 21	4,5	-	1	1	1	41	28	69	2100
35	Jauhe G	-	3,5	---		41	7	48	1600	
	Esimerkki 22	-	3,5	1,5	1	1	35	29	64	2200
	Jauhe H	-	6,0	---		40	7	47	1600	
	Esimerkki 23	-	6,0	1	1	1	34	29	63	1300

*EC = 1,3-dioksolan-2-oni

¹PVA = polyvinyylialkoholi

²EtOH = etanoli

Esimerkit 24 - 26

Silloitettuja, jauhemaisia kopolymeerejä akryyli-
 happo/2-akryylamido-2-metyylipropaanisulfonihappo (jauhe
 K), akryylihappo/akryyliamidi (jauhe L) ja akryylihappo/-
 5 dimetyyliaminopropyyliakryyliamidi (jauhe M) sekoitettiin
 1,3-dioksolan-2-onin vesi-etanoliliuoksen kanssa ja kuu-
 mennettiin 15 minuuttia lämpötilassa 215 °C.

	AcS / Komonomeri ⁽¹⁾ (paino-%)	EC	H ₂ O (%)	EtOH ⁽¹⁾	TB g/g	AUL g/g	Summa TB+AUL	G' (N/m ²)	
10	Jauhe K	65 / 35 AMPS	---		35	7	42	2700	
	Esimerkki 24	"	0.3	1.0	2.0	34	29	63	3450
	Jauhe L	80 / 20 AcA	---		37	6	43	1900	
15	Esimerkki 25	"	0.5	1.0	1.0	34	28	62	3000
	Jauhe M	90 / 10 DIMAPA	---		39	6	45	1600	
	Esimerkki 26	"	0.5	1.0	1.0	36	28	64	2350

(1) AMPS = 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihappo

20 AcA = akryyliamidi

DIMAPA = diemtyyliaminopropyyliakryyliamidi

EtOH = etanoli

Esimerkit 27 - 30

Kokeiltiin keksinnön mukaisten vettä absorboivien
 25 hartsien käyttöä kerroksittaisissa, fluffista ja vettä ab-
 sorboivasta hartsista koostuvissa rakenteissa. Asetettiin
 pyöreitä rakenteita (läpimitta 5,8 cm), jotka koostuivat 3
 fluffikerroksesta ja 2 kerroksesta vettä absorboivaa hart-
 sia, Büchner-suppiloon ja kuormitettiin paineella 20 g/cm².
 30 Büchner-suppilo on kytketty letkun kautta 0,9-%:ista NaCl-
 liuosta sisältävään säiliöön. Rakenteen annetaan imeä nes-
 tettä 15 min tai 1 tunti, suljetaan se sitten suureen tee-
 pussiin ja sentrifugoidaan sitten rummussa, jonka läpimit-
 ta on 23 cm, 5 min pyörimistäajuudella 1400 min⁻¹. Vastaan-
 35 otto hartsiin lasketaan seuraavasti:

Vastaanotto = _____
punnittu hartsimäärä

10

Patenttivaatimukset:

5 1. Jauhemainen, veteen liukenematon, silloitettu, vettä tai seerumipitoisia nesteitä samoin kuin verta absorboiva hartsi, joka koostuu

10 a) 5 - 99,9 paino-%:sta polymeroituja tyydyttymättömiä, polymeroitavissa olevia, happoryhmiä sisältäviä monomeereja, jotka on neutraloitu vähintään 25-mooliprosenttisesti,

b) 0 - 40 paino-%:sta polymeroituja, aineosan a) kanssa kopolymeroitavissa olevia monomeereja,

c) 0,1 - 5,0 paino-%:sta silloitetta ja

15 d) 0 - 30 paino-%:sta vesiliukoista polymeeriä, jolloin massaosuudet a) - d) on laskettu vedettömästä polymeeristä, t u n n e t t u siitä, että hartsijauhe on päällystetty hartsijauheesta laskettuna 0,1 - 5 paino-%:lla alkyleenikarbonaattia ja kuumennettu lämpötilaan 150 - 300 °C.

20 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen absorboiva hartsi, t u n n e t t u siitä, että

a) se pidättää vähintään 28 g 0,9-%:ista natriumkloridiliuosta 1 g:aa kohden hartsia ja

25 b) ottaa vastaan vähintään 25 g 0,9-%:ista natriumkloridiliuosta 1 g:aa kohden hartsia paineen 20 g/cm² alaisena ja

c) sen geelin lujuus, leikkausmoduulina mitattuna, on vähintään 2000 N/m² geelivolyymin ollessa 28 g 0,9-%:ista natriumkloridiliuosta 1 g:aa kohden hartsia.

30 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen absorboiva hartsi, t u n n e t t u siitä, että se on muodostettu käyttämällä happoryhmiä sisältävinä monomeereinä akryylihappoa, metakryylihappoa ja/tai 2-akryyliamido-2-metyylipropanisulfonihappoa.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen absorboiva hartsi, tunnetaan siitä, että happoryhmiä sisältävät monomeerit on neutraloitu vähintään 50-mooliprosenttisesti.

5 5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen absorboiva hartsi, tunnetaan siitä, että se on muodostettu käyttämällä ainoana happoryhmiä sisältävänä monomeerina akryylihappoa, joka on neutraloitu 50 - 80 mooliprosenttisesti.

10 6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen absorboiva hartsi, tunnetaan siitä, että vesiliukoisia polymeerejä käytetään pitoisuuksina 1 - 5 paino-%.

15 7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen absorboiva hartsi, tunnetaan siitä, että vesiliukoisina polymeereinä käytetään tärkkelystä ja/tai polyvinyylialkoholia.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen absorboiva hartsi, tunnetaan siitä, että alkyleenikarbonaatteja käytetään 0,2 - 3,5 paino-%.

20 9. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen absorboiva hartsi, tunnetaan siitä, että alkyleenikarbonaateina käytetään 1,3-dioksolan-2-onia ja/tai 4-metyyli-1,3-dioksolan-2-onia.

25 10. Menetelmä jauhemaisen, veteen liukenemattoman, silloitettun, vettä tai seerumipitoisia nesteitä samoin kuin verta absorboivan hartsin valmistamiseksi, joka hartsi koostuu

30 a) 5 - 99,9 paino-%:sta polymeroituja tyydyttymättömiä, polymeroitavissa olevia, happoryhmiä sisältäviä monomeereja, jotka on neutraloitu vähintään 25-mooliprosenttisesti,

 b) 0 - 40 paino-%:sta polymeroituja, aineosan a) kanssa kopolymeroitavissa olevia monomeereja,

 c) 0,1 - 5,0 paino-%:sta silloitetta ja

d) 0 - 30 paino-%:sta vesiliukoista polymeeriä, jolloin massaosuudet a) - d) on laskettu vedettömästä polymeeristä, t u n n e t t u siitä, että hartsijauhe päällystetään hartsijauheesta laskettuna 0,1 - 5 paino-%:lla alkyleenikarbonaattia ja kuumennetaan lämpötilaan 150 - 300 °C.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsijauheen päällystys tehdään alkyleenikarbonaatin liuoksella vedessä, alkoholissa tai veden ja alkoholin seoksessa.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällystys tehdään liuoksella, joka sisältää alkyleenikarbonaattia 0,2 - 3,5 paino-% hartsista laskettuna.

13. Patenttivaatimusten 1 - 9 mukaisten absorboivien hartsien käyttö elimistön nesteitä absorboivissa saniteettituotteissa, kuten vauvanvaipoissa, inkontinenssi-apuvälineissä, terveyssiteissä ja haavasiteissä.

14. Patenttivaatimusten 1 - 9 mukaisten absorboivien hartsien käyttö absorbenttirakenteissa, jotka koostuvat 98 - 20 paino-%:sta hydrofiilisiä kuituja ja 2 - 80 paino-%:sta absorbenttihartsia.