



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **169018**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ C 08 J 3/20, C 08 J 7/06

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr 873457
(22) Inng. dag 17.08.87
(24) Løpedag 17.08.87
(41) Alm. tilgj. 19.02.88
(44) Utlegningsdag 20.01.92
(62)

(86) Int. inng. dag og søknadsnummer

(85) Videreføringsdag
(30) Prioritet 18.08.86, US, 897490

(71/73) Søker/Innehaver Phillips Petroleum Company, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74004, US
(72) Oppfinner(e) Marshall Dean Bishop, Bartlesville, OK, US
(74) Fullmektig Onsagers Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse Vanndispergerbare polymere blandinger og fremgangsmåte til deres fremstilling.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 140014, Dansk (DK) utl. skrift nr. 145500, USA (US) patent nr. 4357260, 3909487.

(57) Sammendrag

Blandinger av vannoppløselige polymerer belagt med hydrofobt kolloidalt silika kan lett dispergeres i vann. En fremgangsmåte til forbedring av vanndispergerbarheten av en vannoppløselig polymer er angitt, denne utføres ved at partikkelformig polymer belegges med det hydrofobe kolloidale silika.

Oppfinnelsen angår blandinger av vannoppløselige polymerer og en fremgangsmåte til forbedring av deres dispergerbarhet i vann.

Vannoppløselige høymolekylære polymerer benyttes vanligvis i form av fortynnede vandige oppløsninger. Skjønt polymerene i den form de fremstilles i kan dispergeres i vann for å skaffe homogene oppløsninger, må man være omhyggelig med å oppnå en opprinnelig dispersjon av polymeren i vann. Med mindre riktige forholdsregler tas, er det sannsynlig at polymeren vil agglomerere ved fukting med vann for dannelsen av delvis hydratisert agglomerert polymer som løser seg opp langsomt. Videre har den agglomererte polymer en tendens til å tilstoppe vaskehandteringsutstyr. Skjønt fullstendig oppløsning av den agglomererte polymer er mulig, kan oppnåelsen av dette kreve lang tid eller spesielle behandlinger for å fremme hurtig oppløsning av gelene. Fjerning av den agglomererte polymer fra oppløsninger er også et alternativ, men representerer en sløsing med polymer.

En fremgangsmåte til hurtig dispergering av slike polymerer vil derfor være et viktig bidrag til faget.

Det er således en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en ny polymer (dvs. blanding) som lettere dispergeres i vann. En annen hensikt med oppfinnelsen er å skaffe en fremgangsmåte til forbedring av dispergerbarheten av en vannoppløselig høymolekylær polymer i vann.

Andre sider og hensikter med oppfinnelsen vil fremgå av det følgende etter hvert som oppfinnelsen beskrives mer fullstendig.

I henhold til oppfinnelsen er det funnet at vannoppløselige høymolekylære polymerer med forbedret vanddispergerbarhet fås når den partikkelformede polymer bringes i berøring med kolloidalt silika (fumed silica) på en slik måte at de enkelte polymerpartikler belegges med hydrofobt kolloidalt silika.

Vannoppløselige polymerer som er egnet til bruk i oppfinnelsen, er velkjent i faget. Polymeren bør foreligge i fast form og generelt ha en partikkelstørrelse med en diameter i området 1-1000 μm .

Slike vannoppløselige polymerer velges fra gruppen bestående av celluloseetere, stivelser, vinylpolymerer, akrylpolymerer og biopolysakkarider.

Eksempler på egnede celluloseetere er de som velges fra gruppen bestående av karboksymetylcellulose, metylcellulose, karboksymetylhydroksyetylcellulose, hydroksypropylmetylcellulose, hydroksypropylcellulose, hydroksyetylcellulose, etylhydroksycellulose og lignende.

Eksempler på egnede stivelser innbefatter de som velges fra gruppen bestående av karboksymetylstivelse, hydroksyetylstivelse og hydroksypropylstivelse.

Eksempler på egnede akrylpolymerer er de som velges fra gruppen bestående av polyakrylsyre, polyakrylamid, akrylamid/-akrylsyre, akrylamid/metakrylsyre og akrylnitril.

Eksempler på egnede vinylpolymerer er de som velges fra gruppen bestående av polyvinylpyrrolidon, polyvinylalkohol og karboksyvinylpolymerer.

De biopolymerer som er nyttige i oppfinnelsen, er biopolymerer fremstilt ved en fremgangsmåte som omfatter den mikrobielle transformasjon av et karbohydrat med en mikroorganisme for oppnåelse av et polymert materiale som avviker fra det opprinnelige polymere materiale med hensyn til sammensetning, egenskaper og struktur. Egnede karbohydrater omfatter sukkerer såsom pentoser eller heksoser, f.eks. glukose, sukrose, fruktose, maltose, laktose, galaktose og stivelser, f.eks. oppløselig stivelse, maisstivelse og lignende. Råprodukter

med en høy karbohydratkonsentrasjon kan anvendes. Blant egnede materialer kan nevnes råsukker, råsirup og lignende. Mikroorganismer som er egnet til utførelse av den mikrobielle transformasjon av karbohydratene, kan f.eks. være plante-patogene bakterier såsom plantepatogener som produserer eksudater på stedet for skaden på infiserte planter. Typiske for slike mikroorganismer er artene av slekten Xanthomonas. Således kan f.eks. en heteropolysakkaridbiopolymer fremstilles fra glukose ved virkningen av Xanthomonas campestris (XC-polymer). I handelen tilgjengelige xanthangummi-biopolymerer kan fås fra Kelco Div., Merck & Co., Inc. under varemerket Kelzan® og General Mills, Inc. under varemerket Biopolymer XB 23®. Andre arter av Xanthomonas-bakterier som er nyttige til fremstilling av biopolymerene, omfatter Xanthomonas phaseoli, Xanthomonas mulvacearn, Xanthomonas carotae, Xanthomonas translucens, Xanthomonas hederae og Xanthomonas papavericoli. Andre biopolymerer, såkalte syntetiske gummier, som er nyttige i denne oppfinnelse, er: gummidestran syntetisert ved virkningen av bakterien kjent som slekten Leuconostoc Van Tieghemend på sukrose, som beskrevet av Bailey et al. i US-PS 2 360 237, fosforylert mannan syntetisert ved virkningen av gjæren Hansenula holstii NRRL-Y2448 på glukose som beskrevet i U.S. Dept. of Agriculture, Agricultural Research Service, Northern Utilization Research and Development Division, Peoria, Ill., Bulletin CA-N-7, oktober 1958; gummier fremstilt ved virkningen av difteriode bakterier såsom Arthrobacter viscosus NRRL B-1973 og Arthrobacter viscosus NRRL B-1797 som beskrevet i US-PS 3 228 855, gummi produsert ved virkningen av Methylobacter mucosa som beskrevet i US-PS 3 923 782, gummi produsert ved virkningen av Erwinia tahitica som beskrevet i US-PS 3 933 788 og gummi produsert ved virkningen av Azotobacter indicus var. Myxogenes som beskrevet i US-PS 3 960 832.

Eksempler på egnede biopolysakkarider omfatter de som er valgt fra gruppen bestående av et polysakkarid fremstilt ved virkningen av Xanthomonas campestris, Xanthomonas phaseoli, Xanthomonas mulvacearn, Xanthomonas carotae, Xanthomonas translucens, Xanthomonas hederae, Xanthomonas papavericoli,

Hansenula holstii, Arthrobacter viscous, Methylomonas mucosa,
Erwinia tahitica og Azotobacter indicus.

Foruten den vannoppløselige polymer inneholder den nye blanding også hydrofobt kolloidalt silika. Slikt silika kan fremstilles ved forbrenningen av silisiumtetraklorid i hydrogen/oksygen-ovner. Reaksjonsproduktet, silisiumdioksid, gjøres hydrofobt ved behandling med et silan. I den foretrukne utførelsesform bør det hydrofobe kolloidale silika ha et overflateareal på 100 m²/g.

Blanding av den valgte vannoppløselige polymer med hydrofobt kolloidalt silika kan utføres på en hvilken som helst måte så lenge partiklene belegges med det hydrofobe kolloidale silika.

Konsentrasjonen av hydrofobt silika i den endelige blanding bør ligge i området 0,1-10 vektprosent, fortrinnsvis 1-2 vektprosent, dersom polymeren er en celluloseeter, en stivelse, en vinylpolymer eller en akrylpolymer. Det foretrukne område er 2,5-3,5% dersom den polymer som anvendes, er et biopolysakkarid.

Den resulterende blanding ifølge oppfinnelsen løser seg lett opp i vann og gir en gjennomskinnelig oppløsning. Dersom en klar vandig oppløsning ønskes, kan der imidlertid valgfritt settes et overflateaktivt middel til oppløsningen. Generelt anvendes slike overflateaktive midler i en mengde på 0,1-5 vektprosent. Eksempler på egnede overflateaktive midler er de som velges fra gruppen bestående av langkjedede aminer, alkalimetallsalter av alkyl/aryl-sulfonsyrer, alkalialter av kortkjedede petroleumsulfonsyrer, ammoniumsåper, aminsåper og alkalimetallsåper.

De følgende eksempler belyser oppfinnelsen ytterligere.

Eksempel I

Hensikten med dette eksempel var å bestemme hvorvidt blandingen ville få polymerer i celluloseeterfamilien til å løse seg hurtig opp ved berøring med vann. En prøve ble fremstilt ved blanding av 50 g karboksymetylcellulose med tilstrekkelig mengde hydrofobt kolloidalt silika til at den endelige konsentrasjon av silika var 2 vektprosent. En annen prøve ble fremstilt ved blanding av 50 g karboksymetylhydroksyetylcellulose med tilstrekkelig mengde hydrofobt kolloidalt silika til å oppnå en 2 vektprosent konsentrasjon av silika.

Disse behandlede prøver ble sammenlignet med to ubehandlede prøver av polymer ved blanding av 1 g av hver i 250 ml kaldt vann og mekanisk omrøring i 30 s. Ved slutten av 30 s var begge de celluloseetere som var blitt behandlet med kolloidalt silika, fullstendig oppløst. De to prøver med ubehandlet polymer hadde ikke løst seg opp, men hadde isteden dannet agglomererte klumper på bunnen av prøvebeholderne.

Eksempel II

To prøver av polyakrylamid med forskjellige partikkelstørrelser (Alcomer 120 og DSCO DBX) ble tørrblandet med hydrofobt kolloidalt silika for fremstilling av en blanding som hadde en endelig konsentrasjon på 2 vektprosent hydrofobt kolloidalt silika.

Prøvene ble sammenlignet med en ubehandlet prøve av hvert polyakrylamid på følgende måte. 1 g av hver ble blandet med 250 ml kaldt vann og mekanisk omrørt i 40 s. Begge de polyakrylamidprøver som var blitt behandlet med hydrofobt kolloidalt silika, var fullstendig oppløst ved slutten av 40 s. Begge de ubehandlede polyakrylamidprøver var derimot uoppløst ved slutten av 40 s og hadde agglomerert til klumper.

Eksempel III

Formålet med dette eksempel var å bestemme hvorvidt behandling av en biopolymer med hydrofobt kolloidalt silika ville føre til hurtig dispersjon av blandingen.

En prøve ble fremstilt ved blanding av et polysakkarid som var blitt fremstilt ved Xanthomonas campestris med hydrofobt kolloidalt silika i en mengde som gav en blanding med en endelig konsentrasjon på 3 vektprosent hydrofobt kolloidalt silika.

Den behandlede polymerprøve ble sammenlignet med en ubehandlet prøve av den samme polymer. 1 g av hver ble blandet med 280 ml kaldt vann og mekanisk omrørt i 30 s.

Den behandlede blanding hadde fullstendig løst seg opp mens den ubehandlede prøve hadde agglomerert til en stor klump på bunnen av prøvebeholderen.

De foregående eksempler viser klart at beleggingen av en celluloseeter, gummi, stivelse, vinylpolymer, akrylpolymer eller et biopolysakkarid med hydrofobt kolloidalt silika i henhold til oppfinnelsen fører til polymere blandinger med forbedret dispergerbarhet i vann.

Som det vil være åpenbart for fagfolk, kan mange variasjoner og modifikasjoner av oppfinnelsen utføres i lys av den foregående beskrivelse uten å avvike fra oppfinnelsens omfang og ånd.

PATENTKRAV

1. Vanndispergerbar polymer blanding,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter
a) 90-99,9 vektprosent vannoppløselig polymer valgt fra
gruppen bestående av:
celluloseetere
stivelser
vinylpolymerer
akrylpolymerer og
biopolysakkarider
b) 0,1-10 vektprosent hydrofobt kolloidalt silika som beleg-
ningsmiddel.
2. Blanding som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at celluloseetene er valgt fra gruppen bestående av
karboksymetylcellulose, metylcellulose, hydroksypropylmetyl-
cellulose, hydroksypropylcellulose, hydroksyetylcellulose,
etylhydroksycellulose og karboksymetylhydroksyetylcellulose.
3. Blanding som angitt i krav 2, k a r a k t e r i s e r t
v e d at celluloseeteren er karboksymetylcellulose.
4. Blanding som angitt i krav 2, k a r a k t e r i s e r t
v e d at celluloseeteren er karboksymetylhydroksyetyl-
cellulose.
5. Blanding som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at stivelsene er valgt fra gruppen bestående av
karboksymetylstivelse, hydroksyetylstivelse og hydroksypropyl-
stivelse.
6. Blanding som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at vinylpolymeren er valgt fra gruppen bestående av
polyvinylpyrrolidon, polyvinylalkohol og karboksyvinylpoly-
merer.

7. Blanding som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at akrylpolymeren er valgt fra gruppen bestående av polymerer og kopolymerer av akrylsyre, metakrylsyre, akrylamid og akrylnitril, særlig polyakrylsyre, polyakrylamid, akrylamid/akrylsyre-kopolymer, akrylamid/metakrylsyre-kopolymer og polyakrylnitril, særlig hvor den nevnte akrylpolymer er polyakrylamid.

8. Blanding som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det nevnte biopolysakkarid er valgt fra gruppen bestående av et polysakkarid produsert ved virkningen av Xanthomonas campestris, Xanthomonas phaseoli, Xanthomonas mulvacearn, Xanthomonas carotae, Xanthomonas translucens, Xanthomonas hederae, Xanthomonas papavericoli, Hansenula holstii, Arthrobacter viscosus, Methylmonas mucosa, Erwinia tahitica og Azotobacter indicus, særlig hvor det nevnte polysakkarid er produsert av Xanthomonas campestris.

9. Fremgangsmåte til forbedring av vanndispergerbarheten av vannoppløselige polymerer, k a r a k t e r i s e r t v e d å bringe en partikkelformet vannoppløselig polymer valgt fra gruppen bestående av celluloseetere, stivelser, vinylpolymerer, akrylpolymerer og biopolysakkarider i berøring med fra 0,1 til 10 vektprosent hydrofobt kolloidalt silika slik at de enkelte partikler av den nevnte vannoppløselige polymer belegges med det nevnte hydrofobe kolloidale silika.

10. Fremgangsmåte som angitt i krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at den vannoppløselige polymer er som angitt i et av de foregående krav.