

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 761253 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 761253

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C08F 8/42

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 05.05.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 05.05.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 10.11.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

09.05.1975 US 57613275

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • National Starch and Chemical Corp., 10 Finderne Avenue, Bridgewater, NJ 08807, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Ganslaw, Stuart H., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Katz, Howard G., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

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

Pintakäsittelymenetelmä absorvoivan seoksen dispergoitavuuden parantamiseksi ja menetelmällä saatu tuote

Ytbehandlingsförfarande för förbättring av dispergerbarheten av en absorberande komposition, och med detta förfarande erhållen produkt

National Starch and Chemical Corporation
10 Finderne Avenue
Bridgewater, New Jersey 08876
U.S.A.

Uaet.
mutaan

nimetyö!

Pintakäsittelymenetelmä absorboivan seoksen dispergoitavuuden parantamiseksi ja menetelmällä saatu tuote - Ytbehandlingsförfarande för förbättring av dispergerbarheten hos en absorberande komposition samt produkt, framställd med detta förfarande

Vettä absorboivan seoksen dispergoitavuutta veteen parannetaan pintakäsittelyn avulla, joka ionikompleksoi sen pintaa kohtuullisessa määrin. Muodostetaan dispersio, joka sisältää anioniseen polyelektrolyyttiin perustuvaa vettä absorboivaa seosta, vähintään yhtä monivalenssista metallikationia ja dispergoivaa väliainetta, johon seos on oleellisesti liukenematon. Dispersio säilytetään tietyllä lämpötila-alueella niin kauan, että se riittää ionikompleksoimaan seoksen alttiina olevan pinnan, minkä jälkeen dispergoiva väliaine poistetaan. Tuotteelle on tunnusomaista sidostiheys, joka on sen pinnassa suurempi kuin sen sisäosassa, ja se, että sen pinnalla on ionisidoksia.

Oheisen keksinnön kohteena on yleisesti menetelmä, jolla pintakäsittellään vettä absorboivaa seosta sen veteen dispergoitavuuden parantamiseksi ja sen kokkareitumistaipumusten pienentämiseksi ja menetelmän avulla valmistetut kuivat, vettä absorboivat seokset.

Anionisiin polyelektrolyytteihin perustuvat absorboivat seokset jakautuvat yleisesti ottaen kolmeen luokkaan. Ensimmäinen luokka muodostuu oleellisesti alalla kauan tunnetuista, oleellisesti veteen liukenevista hydrokolloidisista aineista. Tällaiset aineet pelkäävät lisäävät (so. sakeuttavat) sille alttiina olevan nesteen visko-

siteettia; kun lisättyä nestettä on mukana ylimäärä, tällaiset aineet menettävät kykynsä säilyttää jo saavuttamansa viskositeetin. Tällaiset veteen liukenevat aineet ovat siitä huolimatta hyödyllisiä monissa sovellutuksissa, joissa ne joutuvat alttiiksi vain rajoitetulle nestemäärälle; esimerkiksi liimoina, sakeuttimina, päällysteinä, tekstiililiimoina, veden käsittely- ja puhdistusaineina, valutusaineina jne.

Viime aikoina on ollut varsin vilkasta alalla, jossa on kyse veteen liukenemattomista, hiukkasmaisista hydrokolloidisista absorboivista seoksista ja niitä käyttävistä tuotteista, esimerkiksi absorboivat siteet, terveyssiteet, kuukautistamponit ja vastaavat tuotteet, jotka absorboivat vesipitoisia nesteitä kuten vettä, virtsaa ja muita vesipitoisia kehon eritteitä. Tällaiset oleellisesti veteen liukenevattomat yhdisteet säilyttävät hiukkasmaisen luonteensa imiessään ja absorboidessaan ympäröivää nestettä useita kertoja oman painonsa ja turpoavat näin tehdessään. Yhdisteet kykenevät absorboimaan vähintään 15 kertaa painonsa nestettä. Näin tehdessään jokainen yksittäinen absorboiva hiukkanen turpoaa tai laajenee useita satoja prosentteja hiukkasten alkuperäisen kokonaisuuden hajoamatta. Jokainen hiukkanen säilyttää suurinpiirtein muotonsa ja geometriansa, joka sillä oli ennen kosketustaan nesteen kanssa, mutta mitat kasvavat paljon, jotta siihen absorboitu neste voisi sitoutua. Kun veteen liukenevaton yhdiste ottaa nestettä vastaan, se oleellisesti pidättää nesteen itseensä, ja syntynyt hiukkasmainen, nesteen turvottama rakenne on kelatiinimainen. Turvonneista, hiukkasmaisista, veteen liukenevattomista hiukkasista muodostunut massa on rakenteeltaan rakkulamainen, koska jokainen yksittäinen absorboiva hiukkanen on laajentunut voimakkaasti ja muuttunut nesteen turvottamaan rypälemäiseen tai rakkulamaiseen muotoon absorboimansa nesteen vaikutuksesta. Yksittäiset turvonneet hiukkaset ovat tahmeita ja muodostavat siten nesteen turvottamista hiukkasista rypälemäisen massan. Hiukkaset pysyvät rakkulamaisessa tilassa siitä huolimatta, että nestettä on mukana enemmän kuin ne kykenevät absorboimaan. Nesteen turvottamat hiukkaset sitovat absorboimansa veden tiukasti, mutta kuivattaessa hiukkaset dehydratoituvat ja palaavat enemmän tai vähemmän alkuperäiseen kokoonsa. Nyt ne voivat jälleen toimia enemmän tai vähemmän kuten aikaisemmin absorboiden ja sitoen nesteitä.

Edellä kuvatut veteen liukenemattomat absorboivat seokset on yleisesti muodostettu jommalla kummalla kahdesta tavasta (vastaten toista ja ~~kom~~ luokkaa). Kuten amerikkalaisissa patenteissa 3 628 534^x

3 669 103 ja 3 670 731 on kuvattu, yksi tai useampi monomeeri, jotka homopolymeroitaessa voisivat muodostaa veteen liukenevan polymeerin, ko-
polymeroidaan monomeerin kanssa, joka kovalenttisesti verkostaa molekyylin ja aiheuttaa rajoitetun veteen liukenemattomuuden. Yleensä verkostumisaste pidetään sellaisena, että hydrokolloidin polymeeriverkko ei liukene vesipitoiseen väliaineeseen, mutta pysyy kuitenkin joustavana ja turpoaa vesipitoisen väliaineen absorboituessa sen rakenteen sisään.

Pat. hakemus
No. 141111

Vaihtoehtoisesti, kuten on kuvattu amerikkalaisessa patenttihakemuksessa no 556 291, jätetty 7. maaliskuuta 1975, tällaisia veteen liukenemattomia seoksia voidaan muodostaa polymeroimalla ja ionikompleksoimalla yksi tai useampia monomeereja, jotka, jos ne homopolymeroitaisiin, muodostaisivat veteen liukenevan polymeerin, moniarvoisten metallikationien kanssa, joiden valenssi on vähintään 3. Ionikompleksiseosten etuna verrattuna kovalenttisesti verkostettuihin seoksiin on se, että edellisiä on helppo saattaa johonkin muotoon ja levittää johonkin tiettyihin sovellutuksiin tarkoitettuihin alustoihin, koska niiden kompleksi voidaan avata korotetussa pH-arvossa ja ne voidaan kompleksoida uudelleen alhaisemmassa pH-arvossa.

Huolimatta vettä absorboivien seosten kaikkien kolmen luokan suhteellisista eduista ja haitoista niillä kaikilla on sama ongelma, jota alalla nimitetään eri termeillä kuten kokkareitumisella, huonolla "kastumisella" tai huonolla veteen dispergoitavuudella.

Kun absorboituvat seokset joutuvat alttiiksi absorboitavalle vesipitoiselle nesteelle, niiden dispergoitavuus vesipitoiseen väliaineeseen on huono ja ne muodostavat, ainakin aluksi, näkyviä kokkareita, jotka muodostuvat pinnalla nesteen turvottamasta ja sisäpuolella suhteellisen kuivasta aineesta. Erityisesti kun absorboivia seoksia käytetään suhteellisen hienojakoisina jauheina, absorboivan seoksen alttiina oleva pinta muodostaa ²keelämäisen rakenteen, joka estää vesipitoisen nesteen kulun sen läpi. Seosten absorptiokyky kuvastaa siten, ainakin aluksi, vain pinnan absorptiokykyä eikä myös sisäosan absorptiokykyä. Absorboivan seoksen laittaminen hitaasti vesipitoiseen, absorboitavaan väliaineeseen, absorboivan seoksen käyttäminen suhteellisen suurina rakeina ja vesipitoisen väliaineen sekoittaminen silloin, kun absorboiva seos laitetaan alttiiksi absorboitavalle nesteelle, pienentää kokkareitumista, kun taas vesipitoisen väliaineen sekoittaminen alttiiksi asettamisen jälkeen ja ajan kulu-
minen liuottaa kokkareet heti niiden ilmaannuttua. Useassa tapaukses-

sa kyseinen sovellutus, jossa absorboivaa seosta käytetään, kuitenkin estää turvautumisen yhteen tai useampaan edellä mainittuun keinoon, joten yhä tarvitaan absorboivaa seosta, jolla on parempi dispergoitavuus veteen (so. parempi kastuminen ja pienempi kokkaroitumistaipumus).

Oheisen keksinnön eräs tavoite on tuoda esiin menetelmä, jolla parannetaan anioniseen polyelektrolyyttiin perustuvan absorboivan seoksen dispergoitavuutta veteen eli "kastuvuutta".

Tavoitteena on edelleen tuoda esiin menetelmä, joka on tehokas veteen liukenevilla seoksilla, kovalenttisesti verkostetuilla veteen liukenemattomilla seoksilla ja ionikompleksoiduilla veteen liukenevillä seoksilla.

Tavoitteena on edelleen tuoda esiin sellainen menetelmä, joka pienentää absorboivan seoksen kokkaroitumista, kun absorboiva seos joutuu äkkiä alttiiksi suurille määrille absorboitavaa vesipitoista nestettä.

Tavoitteena on edelleen tuoda esiin sellainen menetelmä, jonka avulla absorboiva seos voi dispergoitua kokonaan absorboitavaan vesipitoiseen nesteeseen lyhyemmässä ajassa.

Viimeisenä tavoitteena on tuoda esiin tällaisella menetelmällä käsitelty absorboiva seos.

Nyttemmin on havaittu, että anioniseen polyelektrolyyttiin perustuvan vettä absorboivan seoksen dispergoitavuutta veteen tai "kastumista" voidaan parantaa pintakäsittelyn avulla, joka ionikompleksoi absorboivan seoksen alttiina olevan pinnan. Pinnan ionikompleksoinnin uskotaan hidastavan pintageelin, joka estää vesipitoisen nesteen kulkua absorboivan seoksen sisäosaan, muodostumista. Siten jopa silloin, kun absorboiva seos joutuu äkkiä alttiiksi suurille määrille vesipitoista nestettä, se kykenee nopeasti ja koko kapasiteetillaan imemään itseensä vesipitoiseen nesteeseen, jolloin vesipitoisen nesteen imeytyminen sisäosaan edistää absorboivan seoksen dispergoitumista sitä ympäröivään vesipitoiseen nesteeseen.

Pintakäsittely tapahtuu siten, että muodostetaan dispersio, joka sisältää anioniseen polyelektrolyyttiin perustuvaa vettä absorboivaa seosta, vähintään yhtä monivalenssista metallikationia ja dispergoi-

1 vaa väliainetta, johon seos on oleellisesti liukenematon. Dispersio pidetään lämpötilassa noin -40 C - ~~noin~~ $+150\text{ C}$ niin kauan, että kationi ehtii ionikompleksoida seoksen alttiina olevan pinnan. Sen jälkeen liuotin poistetaan dispersiosta, jolloin jäljelle jää modifioitu, veteen dispergoituva absorboiva seos.

Uusi
mukaan
lieteltävä
metallit

Absorboiva seos voi kuulua mihin tahansa edellä kuvattuun kolmeen luokkaan: (1) veteen liukeneva anioninen polyelektrolyytti, (2) vedessä turpoava, veteen liukenematon, kovalenttisesti verkostettu anioninen polyelektrolyytti, tai (3) vedessä turpoava, veteen liukenevaton, veteen liukenevan anionisen polyelektrolyytin ja monivalenssisen metallikationin, jonka valenssi on vähintään kolme, ionikompleksi. Kationi valitaan tavallisesti ryhmästä, johon kuuluvat jaksoallisen järjestelmän ryhmän IIA metallien ja ryhmien IIIA-VIA, IB-VIIB ja VIII transitiometallien ionit. Dispergoiva väliaine valitaan yleisesti ryhmästä, johon kuuluvat alifaattiset ja aromaattiset alkoholit, jotka sisältävät 1-18 hiiliatomia, alifaattiset ja aromaattiset esterit, ketonit, alkyylieetterit, 5-18 hiiliatomia sisältävät alkaanit, aromaattit ja veteen sekoittuvien liuottomien seokset veden kanssa. Dispersio sisältää tyypillisesti absorboivan seoksen grammaa kohti kuiva- aineista laskettuna noin 0,5-100g dispergoivaa väliainetta ja noin 0,05-10,0 milliekvivalenttia kationia.

Eräässä suositellussa suoritusmuodossa dispersio sisältää absorboivan seoksen grammaa kohti kuiva-ainesta laskettuna noin 2-10g dispergoivaa väliainetta ja noin 0,1-2,0 milliekvivalenttia kationia. Dispersio pidetään edellä mainitussa lämpötilassa vähintään minuutin ja parhaiten lämpötilassa noin $25-110\text{ C}$ noin 5-60 minuuttia, jotta varmistettaisiin absorboivan seoksen alttiina olevan pinnan ionikompleksoituminen.

1 Pintakäsittelymenetelmällä valmistetuille veteen dispergoitaville, vettä absorboiville hiukkasille on tunnusomaista, että sidostiheys hiukkasen pinnassa on suurempi kuin sidostiheys hiukkasen sisäosassa. Hiukkasen pinnassa olevat sidokset merkitsevät, että ainakin osaksi anioninen polyelektrolyytti on ionikompleksoitunut monivalenssisten metallikationien vaikutuksesta, kuten esimerkiksi voidaan saada aikaan oheisen keksinnön mukaisella menetelmällä.

Pintakäsittelymenetelmän ensimmäisessä vaiheessa muodostetaan dispersio, joka sisältää anioniseen polyelektrolyyttiin perustuvaa vettä absorboivaa seosta, vähintään yhtä monivalenssista metallikationia

ja dispergoivaa väliainetta, johon seos on oleellisesti liukenematon. Kutakin näistä käsitellään seuraavassa vuorotellen.

Vettä absorboiva seos

Vettä absorboivien seosten kolme luokkaa ovat veteen liukenevat seokset, kovalenttisesti verkostetut veteen liukenemattomat seokset ja ionikompleksoidut veteen liukenemattomat seokset.

Ensimmäisen luokan absorboivat seokset (veteen liukenevat) ovat polyelektrolyyttejä, joihin kuuluvat luonnon polymeerit ja synteettiset polymeerit, joille on tunnusomaista oleellinen vesiliukoisuus vesipitoiseen väliaineeseen ja anionisten ryhmien (parhaiten anioniset karboksyyli-, sulfonaatti-, sulfaatti- tai fosfaattiryhmät) mukanaolo. Suositeltuja luonnon polymeerejä ovat tärkkelyksen ja selluloosan anioniset johdannaiset ja suositeltuja synteettisiä polymeerejä ovat karboksyylihappohomopolymeerit tai -kopolymeerit, jotka sisältävät vähintään 20 mooli-% karboksyylihappoyksiköitä, esimerkiksi polyakryylihappo.

Esimerkkejä karboksyylihappoa sisältävistä polyelektrolyyteistä ovat etyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien synteettiset kopolymeerit mono- etyleenisesti tyydyttämättömien karboksyylihappojen tai niiden osittain neutraloitujen suolojen kanssa. Esimerkkejä suositelluista α, β -mono-tyydyttämättömistä karboksyylihapoista ovat akryylihappo, metakryylihappo, maleiinihappo, maleiinihappoanhydridi, itakonihappo, itakonihappoanhydridi, fumaarihappo, maleiini-, fumaari- ja itakonihapon puoliesterit tai puoliamidit, krotonihappo, jne. Esimerkkejä suositelluista α, β -etyleenisesti tyydyttämättömistä monomeereista ovat akryyliamidi tai metakryyliamidi ja niiden N- ja N,N dialkyyli johdannaiset, jotka sisältävät 1-18 hiilisiä alkyyli-rymiä, alkyyliakrylaatit ja -metakrylaatit, jotka sisältävät 1-18 hiiliatomisia alkyyli-ryhmiä, vinyyliesterit, vinyliaromaattiset yhdisteet, dienit, jne.

Myös monoetyleenisesti tyydyttämättömien karboksyylihappojen homopolymeerejä tai näiden monomeerejen seoksia voidaan käyttää. Esimerkkejä ovat akryyli- ja metakryylihappohomopolymeerit ja akryylihappo/metakryylihappo -kopolymeerit.

Sulfonihappoa sisältävistä polyelektrolyyteistä ovat esimerkiksi mono- etyleenisesti tyydyttämättömien sulfonihappojen (tai niiden suo-

Vaat.
Materiaali

lojen) homopolymeerit ja niiden kopolymeerit edellä mainittujen etyleenisestä tyydyttämättömien monomeerien kanssa. Sopivia sulfonaatteja sisältäviä monomeereja ovat esimerkiksi aromaattiset sulfonihapot (kuten styreenisulfonihapot, 2-vinyyli-3-bromibentseenisulfonihappo, 2-vinyyli-4-etyylibentseenisulfonihappo, 2-allylibentseenisulfonihappo, vinyylifenyyylimetaani-sulfonihappo ja 1-sulfo-3-vinyylifenyyylimetaanisulfonihappo), heterosykliset sulfonihapot (kuten 2-sulfo-4-vinyylifuraani ja 2-sulfo-5-allylifuraani), alifaattiset sulfonihapot (kuten etyleenisulfonihappo ja 1-fenyylietyleenisulfonihappo), sulfonihapot, jotka sisältävät useampia kuin yhden happoradikaalin (kuten α -sulfoakryylihappo ja α -sulfoetyleenisulfonihappo) ja sulfonihappojohdannaiset, jotka voidaan hydrolysoida happomuotoon (kuten alkenyylisulfonihappoyhdisteet ja sulfoalkyyliakrylaattiyhdisteet).

Sulfaattia sisältävistä polyelektrolyyteistä ovat esimerkkejä yhdisteet, jotka on muodostettu saattamalla homopolymeerit ja kopolymeerit, jotka sisältävät hydroksyyli-rymiä tai polymeeristä jäänöstyydyttämättömyyttä, reagoimaan rikkiperoksidin tai rikkihapon kanssa; esimerkiksi sulfatoitu polyvinyylialkoholi, sulfatoitu hydroksietyyliakrylaatti, sulfatoitu hydroksipropyylimetakrylaatti. Fosfaattia sisältävistä polyelektrolyyteistä esimerkkejä ovat etyleenistä tyydyttämättömien monomeerien homopolymeerit ja kopolymeerit, jotka sisältävät fosforihappo-osan, kuten metakryylioksietyylifosfaatti.

Esimerkkejä polyelektrolyyteistä, jotka on muodostettu luonnonpolymeereista ja niiden johdannaisista ovat selluloosan ja tärkkelyksen karboksyloidut, sulfonoidut, sulfatoidut ja fosfatoidut johdannaiset kuten karboksimeetyyliselluloosa ja karboksimeetyylitärkkelys. Käytökelpoisia ovat myös luonnossa esiintyvät anioniset polyelektrolyytit kuten alkinaatit, karrageeni, proteiini (kuten kelatiini, kaseiini ja soijaproteiini), arabikumi, algiini, agar, chati-kumi.

Polyelektrolyyttipolymeerit voidaan valmistaa tavanomaisilla polymerointimenetelmillä kuten liuos-, emulsio-, suspensio- ja saostuspolymeroimalla. Vaikkakin polymeerit valmistetaan parhaiten käyttämällä vapaaradikaali-polymerointimekanismia, voidaan käyttää myös muita polymerointimekanismeja, mukaanlukien anionista ja kationista mekanisme. Polyelektrolyytin molekyylipaino on yleensä 10 000 - 10 000 000.

28.5.51

Uus
mukaan

Toiseen luokkaan kuuluvat absorboivat seokset (veteen liukenemattomat, kovalenttisesti verkostetut) voivat olla muodostettu ensimmäisen luokan anionisista polyelektrolyyteistä, jotka on verkostettu kovalenttisesti niiden tekemiseksi veteen liukenemattomiksi, mutta kuitenkin vedessä turpoaviksi. Tällaisia veteen liukenemattomia absorboivia seoksia ja niiden valmistusta on kuvattu yksityiskohtaisesti edellä mainituissa amerikkalaisissa patenteissa 3 628 534, 3 669 103, 3 670 731. Tyypillisesti monifunktionaalisia yhdisteitä kuten divinyylibentseeni kopolymeroidaan polyelektrolyyttimonomeerin tai esipolymeerin kanssa siten, että niitä saadaan moneen polyelektrolyyttipolymeeriketjuun tai kiinnittimeen monen polymeeriketjun saatavissa olevaan funktionaaliseen ryhmään. Voidaan käyttää tavomaisia polymerointimenetelmiä mukaanlukien ultraviolettipolymerointimekanismia tai muuta, säteilyn aloittamaa polymerointimekanismia. Sopivista monifunktionaalisista yhdisteistä ovat esimerkiksi divinyyliyhdisteet (kuten divinyylibentseeni, divinyylidietyleeniglykolidietteri, divinyylidifenyyilisilaani ja divinyylisulfoni), allyyliyhdisteet (kuten triallyylisyanyraatti, trimetylolipropaanidiallyylietteri, allyylimetakrylaatti, allyyliakrylaatti, allylikrotonaatti, diallyyliftalaatti, diallyylisukkinaatti ja diallyylisukroosi), monifunktionaaliset akrylaatit ja metakrylaatit (kuten tetraetyleeniglykoolidialkrylaatti, trietyleeniglykoolidimetakrylaatti, pentaerytritolitetra-akrylaatti, etylideenidimetakrylaatti ja trimetylolipropaanitrimetakrylaatti) ja monifunktionaaliset akryyliamidit ja metakryyliamidit (kuten N,N'-metyleenibis-, akryyliamidi- ja N,N'-metyleenibis-metakryyliamidi jne).

Tähän toiseen luokkaan kuuluva absorboiva seos (kuten myös jäljempänä kuvattava kolmannen luokan seos) määritellään siten, että siitä tulee nesteen turvottamista hiukkasista muodostuva gelatiinimainen aglomeraatti kehon eritteen läsnäollessa, ja että se kykenee absorboimaan kehon eritettä vähintään noin 15 kertaa oman painonsa, ja että se kykenee säilyttämään absorboidun eritteen, kun siihen kohdistuu aglomeraatin muodon muuttamiseen riittävä paine.

Kolmannen luokan absorboivat seokset (veteen liukenemattomat, ionikompleksoidut) voivat olla muodostettu ensimmäisen luokan anionisista polyelektrolyyteistä, jotka on ionikompleksoitu veteen liukenemattomiksi, mutta kuitenkin vedessä turpoaviksi. Polyelektrolyytin kompleksointiin käytetään moniarvoista metallikationia, jolloin polymeeri seos tulee kokonaisuudessaan oleellisesti liukenemattomaksi, mutta kuitenkin erittäin turpoavaksi vesipitoisessa väliaineessa ku-

ten vedessä, virtsassa, veressä jne. Kationien valenssi on vähintään kolme, ja ne ovat jaksollisen järjestelmän seuraaviin ryhmiin kuuluvien transitiometallien kationeja: IIIIV, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIIA, IVA, VA, VIA. Suositeltuja metalleja ovat alumiini, tsirkonium, kromi, titaani, rauta ja vähäisemmässä määrin antimoni ja bismutti. Erityisen suositeltu metalli on alumiini.

Kationin antava metalliyhdiste voidaan lisätä polymeeriseen polyelektrolyyttiliuokseen ennen polyelektrolyytin polymerointia, polymeroinnin aikana tai sen jälkeen. Ainoa rajoitus on, että metalliyhdiste on ainakin ionisoituva tai liukeneva systeemiin. Moniarvoisen metalli voidaan lisätä seokseen emäksisen, happamen tai neutraalin suolan, hydroksidin, oksidin tai muun yhdisteen tai kompleksin avulla, joka liukenee ainakin rajoitetusti veteen tai orgaaniseen liuottimeen, johon myös polyelektrolyytti ja sen komponentti-monomeerit liukenevat kationin lisäyshetkellä.

Epäorgaanisista suoloista ovat esimerkkejä kloridit, nitraatit, sulfaatit, boraatit, bromidit, jodidit, fluoridit, nitridit, perkloraatit, fosfaatit ja sulfiitit, kuten aluminikloridi, alumiinisulfaatti, ferrisulfaatti, ferrinitraatti, antimonitrikloridi, bismuttikloridi, tsirkoniumkloridi, kromisulfaatti ja krominitraatti. Esimerkkejä orgaanisista suoloista ovat karboksyylihappojen suolat kuten karbonaatit, formaatit, asetaatit, butyraatit, heksanoaatit, adipaatit, sitraatit, laktaatit, oksalaatit, oleaatit, propionaatit, salisylaatit, glysinaatit, glykollaatit ja tartraatit; esimerkiksi alumiiniformoasettaatti, emäksinen alumiiniasetaatti, kromiasetaatti, alumiinisitraatti, alumiinidiformaatti, alumiinitriformaatti, titaaniokselaaatti, ferriasetaatti, alumiinioktaatti, ferrioleaatti, tsirkoniumlaktaatti ja tsirkonium asetaatti.

Erityisen hyödyllisiä ovat näiden metallien ammoniakki- ja amiini- ja erityisesti ammoniakin kanssa koordinoitunut kompleksit. Tällä tavoin kompleksoimaan kykeneviä amineja ovat morfoliini, monoetanoliamiini, dietyyliaminoetanolit ja etyleenidiamiini. Esimerkkejä näistä amiinikomplekseista ovat ammonium~~X~~tsirkonyylikarbonaatti, ammonium~~X~~tsirkonyyli-glysinaatti ja nitrilotrietikkahapon ammonium~~X~~tsirkoniumgelaatti. Voidaan käyttää myös orgaanisten happojen moniarvoisia metallikomplekseja (suoloja), jotka voivat liueta alkaalisella pH-alueella. Hyviä ovat sellaiset anionit kuten asetaatti, glutamaatti, formaatti, karbonaatti, salisylaatti, glykollaatti, oktoaatti, bentsoaatti, glukonaatti, oksalaatti ja laktaatti. Erityisen hyödyllisiä ovat moniarvoiset metal-

likelaatit, joissa ligandi on kaksihampainen aminohappo kuten glysiini tai alaniini.

Myös muut orgaaniset yhdisteet, jotka sisältävät moniarvoisia metalleja, ovat hyödyllisiä; esimerkiksi metallialkoksidi, metallialkyylit ja asetyyliasetonaatit kuten alumiiniisopropoksidi, titaaniasetyyliasetonaatti, alumiiniasetyyliasetonaatti, kromiasetyyliasetonaatti, tsirkoniumetoksidi, kromi-isobutoksidi ja trietyylialumiini.

Yhden tai useamman tällaisen metallin kationeja on absorboivassa seoksessa 0,01-5,0 milliekvivalenttia kationia per gramma polyelektrolyyttiä ja 0,1-1,0 milliekvivalenttia kationia per gramma polyelektrolyyttiä. Alhaisemmat kationimäärät eivät tee polymeeristä seosta veteen liukenemattomaksi, kun taas suuremmat kationimäärät tekevät polymeeriseoksen ei vain veteen liukenemattomaksi vaan myös vedessä turpoamattomaksi.

Alhaisemmat kationimäärät mainitulla alueella ovat erityisen tehokkaita, kun polyelektrolyytin molekyylipaino on suhteellisen korkea. Suuremmat kationimäärät mainitulla alueella edistävät pH-arvosta riippumatta geelin, joka on muodostunut kuivan kompleksin ollessa alttiina absorboitavalle nesteelle, jääilymiskykyä; mutta on huomattava, että useissa sovellutuksissa (esimerkiksi terveyssiteet, tamponit jne) geelin iän on oltava vain muutama tunti ja siten myös alhaisemmat kationimäärät mainitulla alueella voivat olla sopivia. Yleisesti sanoen on havaittu, että kationin optimimäärä riippuu kationin ionikoosta.

Kuten kompleksien muodostumiseen perehtyneet tietävät, eivät kaikki tietyn moniarvoisen kationin käytettävissä olevat ionisidokset välttämättä yhdisty polyelektrolyytin eri polymeeriketjuihin. Erityisesti kun on kysymys sellaisista kationeista kuin tsirkonium, jonka valenssi tai hapetustila on yli 3, tapahtuu sisäistä suolan muodostumista (so. yhden kationin kiinnittymistä ainoastaan yhteen polymeeriketjuun tai useaan polymeeriketjuun alle valenssin osoittaman määrän) määräsä, joka riippuu kyseisten reagenssien avaruusgeometriasta, suhteellisista väkevyyksistä. Tässä yhteydessä määriteltä kationin milliekvivalenttien määrä polyelektrolyytin grammaa kohti on annettu kokeellisiin tuloksiin perustuen eikä teoreettiselta pohjalta.

Seoksen absorptiokyky paranee, kun polyelektrolyytin molekyylipaino on annetun alueen 10 000-10 000 000 ylemmässä päässä. Siten voidaan käyttää erilaisia difunktionaalisia monomeerejä kuten allyylimetakrylaattia

pidentämään polyelektrolyyttiketjua ennen sen asettamista alttiiksi kationille. Kejua pidentävän aineen määrä ei saa luonnollisesti olla sellainen, että se tekee polyelektrolyytin liukenemattomaksi vesipitoiseen väliaineeseen. Polyelektrolyytin pidempi ketjun pituus tekee mahdolliseksi käyttää pienempiä kationimääriä, koska on kompleksoitava vähemmän polymeeriketjuja.

Seoksen absorptiokyky paranee myös, kun polyelektrolyytin anionisista ryhmistä on neutraloitu noin 95% :iin asti, parhaiten 40-85%, sopivalla emäksellä kuten alkalimetallihydoksidi-, primäärisellä, sekundäärisellä tai tertiäärisellä amiinilla jne. Neutralointi vaikuttaa siten, että se avaa vesipitoisissa nesteissä polymeeriketjuja ja suoristaa niitä, jolloin lopullinen kompleksi turpoaa enemmän tällaisten nesteiden läsnäollessa.

Polyelektrolyyttien on oltava oleellisesti veteen liukenevia pH-arvossa noin 2,0-8,5, jotta metallikompleksien muodostuminen voisi tapahtua ja jotta muodostuisi haluttu, veteen liukenematon absorboiva kompleksi. Ionikompleksien (päinvastoin kuin kovalenttisen sitoutumisen) reversiibelisyys on kemiassa hyvin tunnettua, ja heti, kun kompleksin pH nostetaan yli tietyn tason (so. reversiibelisyyden pH), kompleksi hajoaa, jolloin jälleen muodostuu veteen liukenevaa, ei-absorboivaa polyelektrolyyttiä. Tämä kompleksin muodostumisen reversiibelisyys mahdollistaa kompleksin helpon ja taloudellisen levittämisen halutulle substraatille käyttämällä nesteiden levittämisessä tavallisesti käytettyjä menetelmiä. Kompleksiin lisätään ennen levittämistä sopiva määrä emästä kompleksin liuottamiseksi liuokseksi, joka sisältää kationin ja veteen liukenevan polyelektrolyytin, ja levittämisen jälkeen liuokseen lisätään happoa, jotta absorboiva kompleksi muodostuisi uudelleen. Suositellussa menetelmässä käytetään haihtuvaa emästä (kuten ammoniumhydroksidia) kompleksin hajoittamiseen, jolloin pelkästään liuoksen kuivaaminen riittää pH-arvon alentamiseen ja absorboivan kompleksin uudelleen muodostumiseen ilman hapon lisäystä. Polyelektrolyyttihapon vahvuudella on merkittävä vaikutus reversiibelisyys-pH-arvoon. Mitä vahvempi happo on (so. mitä alhaisempi on dissosioitumis-pH) sitä alhaisempi on reversiibelisyys-pH. Esimerkiksi polyakryylihapon, joka on heikko polymeerihappo, kompleksin muodostuminen kääntyy vastakkaiseksi pH-arvossa 8,5-9,0, kun taas styreenisulfonihapon, joka on hyvin vahva polymeerihappo, kompleksin muodostuminen kääntyy vastakkaiseksi pH-arvossa noin 3,5-5,0.

Suositeltu seos on polyakryylihappo/alumiinikationi -kompleksi. Alumiini-

nikationi lisätään tyypillisesti (alumiiniasetaattina) akryylihapon ja vapaan radikaalikatalyytin saostuspolymeroinnin aikana niin, että alumiini määräksi tulee noin 3 milliekvivalenttia per gramma polymeeriä, seuraavan formulaation mukaisesti:

<u>Paino-osia</u>	<u>Ainesosa</u>
73,07	kaliumakrylaatti
27,74	akryylihapo
0,19	allyylimetakrylaatti
1,49	emäksinen alumiiniasetaatti

Sekä absorboivien seosten toisessa että kolmannessa luokassa (veteen liukenemattomat seokset) vähäisen-kohtuullisen sidosverkoston muodostaminen polymeeriketjujen väliin — toisessa tapauksessa kovalenttisiidokset ja toisessa tapauksessa ionisiidokset — tekee seoksen veteen liukenemattomaksi, mutta vedessä turpoavaksi. Kuivasta absorboivasta seoksesta tulee kehon eritteen tai muun vettä sisältävän aineen läsnäollessa nesteen turvottamien kiukkasten muodostama gelatiinimainen aglomeraatti. Seos kykenee absorboimaan vähintään 15 kertaa oman painonsa kehon eritettä, yleensä vähintään 40 kertaa oman painonsa. Seos pystyy lisäksi pidättämään absorboituneen eritteen myös silloin, kun siihen kohdistuu aglomeraatin muodon muuttamiseen riittävä paine, yleensä aina paineeseen noin $0,175 \text{ kg/cm}^2$ asti.

Seoksen absorbointikyky on riippumaton sen fysikaalisesta kuivasta muodosta, ja siten seosta voidaan käyttää kalvona, jauheena tai kuituna. Sitä voidaan käyttää absorboimaan mitä tahansa vesipitoista nesteseosta, kuten vettä, verta tai virtsaa, ja se on hyödyllinen yhdistelmänä muiden materiaalien kanssa muodostettaessa tehdasvalmisteisia artikkeleita (kuten absorboivia siteitä, terveyssiteitä, vaippoja, kuu-kautistamponoja, kosmeettisia aineita, absorboivia non-woven kankaita ja vastaavia) sekä sellaisenaan (keholle tarkoitettuna absorboivana jauheena, maan lisäaineena kosteuden säilyttämiseksi, antiperspiranttina, siementen itämisen apuaineena, lemmikkieläinten "hiekkalaatikon" lisäaineena virtsan absorboimiseksi, jne). Seosta voidaan käyttää lisäksi teollisissa valmisteissa, joissa veden absorbointikyky ei ole sinänsä päätavoite vaan pelkästään tapa sen saavuttamiseksi; esimerkiksi absorboiva seos voi olla liinojen, jotka on tarkoitettu imemään nopeasti veden tai kehon nesteet, ainesosa.

Moniarvoinen metallikationi

Vaak. mukam

Moniarvoisten metallikationien, jotka ovat hyödyllisiä oheisen keksinnön mukaisessa pintakäsittelymenetelmässä, valenssi on vähintään 2, ja ne ovat metallien, jotka kuuluvat jaksollisen järjestelmän ryhmään IIA tai jaksollisen järjestelmän seuraaviin ryhmiin IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIIA, IVA, VA, VIA kuuluvien transitiometallien kationeja. Suositeltuja metalleja ovat alumiini, tsirkonium, kromi, titaani ja sinkki. Erityisen suositeltu metalli on alumiini.

Moniarvoinen metalliyhdiste, joka antaa moniarvoisen metallikationin, voidaan lisätä dispergoivaan väliaineeseen ennen absorboivaa seosta, sen kanssa tai sen jälkeen. Ainoa rajoitus moniarvoisen metalliyhdisteen valinnalle on se, että sen täytyy olla ainakin ionisoituva tai liukeneva dispergoivaan väliaineeseen. Moniarvoiset metallikationit voidaan lisätä dispergoivaan väliaineeseen emäksisenä, happamana tai neutraalina suolana, hydroksidina, oksidina tai muuna yhdisteenä tai kompleksina, joka ainakin rajoitetusti liukenee dispergoivaan väliaineeseen.

Vaak. mukam

Sopivista epäorgaanisista suoloista ovat esimerkkejä kloridit, nitraatit, sulfaatit, boraatit, bromidit, jodidit, fluoridit, nitridit, perkloraatit, fosfaatit ja sulfidit kuten sinkkikloridi, ~~barium~~ kloridi, alumiinikloridi, alumiinisulfaatti, ferrisulfaatti, ferrinitraatti, antimonitrikloridi, ~~bismutti~~ kloridi, ~~tsirkonium~~ kloridi, kromisulfaatti ja krominitraatti. Esimerkkejä sopivista orgaanisista suoloista ovat karboksyylihappojen suolat kuten karbonaatit, formaatit, asetaatit, butyraatit, heksanoaatit, adipaattit, sitraatit, laktaatit, oksalaatit, oleaatit, propionaatit, salisylaattit, glysinaatit, glykollaattit ja tartraatit; esimerkiksi sinkkiasetaatti, kromiasetaatti, alumiiniformoasetaatti, emäksinen alumiiniasetaatti, kromiasetaatti, alumiinisitraatti, alumiinidiformaatti, alumiinitriformaatti, titaanioksalaatti, ferriasetaatti, alumiinioktaatti, ferrioleaatti, tsirkoniumlaktaatti ja tsirkoniumasetaatti. Suositeltu orgaaninen suola on emäksinen alumiiniasetaatti.

Erityisen hyödyllisiä ovat näiden metallien ammoniakki- ja amiinikompleksit, (ja erityisesti ammoniakin kanssa koordinoituneet kompleksit). Tällä tavoin kompleksoitumaan kykeneviä amiineja ovat esimerkiksi morfoliini, monoetanoliamiini, dietyyliaminoetanolili ja etyleenidiamiini. Näistä amiinikomplekseista ovat esimerkkejä ammonium ~~tsirkonyyli~~ karbonaatti, ammonium ~~tsirkonyyli~~ glysinaatti ja nitrilotrietikkahapon am-

Kaati
minä

moniumfirkoniumgelaatti. Voidaan käyttää myös orgaanisten happojen monivalenssisia metallikomplekseja (suoloja), jotka voivat liueta dispergoivaan väliaineeseen. Tällaisina anioneja ovat sopivia asetaatti, glutamaatti, formaatti, karbonaatti, salisyalaatti, glykollaatti, oktoaatti, bentsoaatti, glukonaatti, oksalaatti ja laktaatti. Erityisen hyödyllisiä ovat monivalenssiset metalligelaatit, joissa ligandi on kaksihampainen aminohappo kuten glysiini tai alaniini.

Myös muut orgaaniset yhdisteet, jotka sisältävät monivalenssisia metalleja, ovat hyödyllisiä; esimerkiksi metallialkoksidi, metallialkyylit ja asetyyliasetonaatit kuten alumiini-isopropoksidi, titaani-asetyyliasetonaatti, alumiiniasetyyliasetonaatti, kromiasetyyliasetonaatti, tsirkoniumetoksidi, kromiisobutoksidi ja trietyyli-alumiini.

Dispersio sisältää yhden tai useamman tällaisen metallin kationeja 0,05-10,0 milliekvivalenttia kationia per gramma absorboivaa seosta kuiva-aineet laskettuna ja parhaiten 0,1-2,0 milliekvivalenttia kationia per gramma. Yleisesti sanoen mitä hienompi on kuivan absorboivan seoksen hiukkaskoko, sitä enemmän tulisi käyttää kationia.

Uusi
minä

Dispergoiva väliaine

Dispergoivan väliaineen valinta ei ole kriittinen edellyttäen vain, että absorboiva seos on oleellisesti siihen liukenematon. Kuten edellä huomautettiin on yhdisteen, joka luovuttaa dispersion, luonnollisesti myös kyettävä ionisoitumaan tai liukenemaan dispergoivassa väliaineessa. Dispergoiva väliaine on parhaiten yksi tai useampi seuraavista nesteistä, joihin kuiva, absorboiva seos on oleellisesti liukenematon: alifaattiset tai aromaattiset alkoholit, jotka sisältävät 1-18 hiiliatomia (kuten metanoli, etanoli, isopropanoli, 2-etyyliheksanoli, betsyylialkoholi jne), ketonit (kuten asetoni, metyyliieyytike-toni jne), alkyylieetterit (kuten etyylieetteri jne), alifaattiset ja aromaattiset esterit (kuten etyyliasetaatit, butyylipropionaatti jne), alkaanit, jotka sisältävät 5-18 hiiliatomia (kuten heksaani, heptaani jne), aromaattit (kuten bentseeni, tolueeni jne), veteen sekoittuvien liuotinten (kuten alemmat alkyyliketoni ja alkoholit, dioksaani, dimetyyliformamidi jne) seokset veden kanssa. Käyttökelpoisia ovat myös muut liuottimet kuten dimetyylisulfoksidi ja tetrahydrofuraani.

Dispergoivaa väliainetta käytetään tyypillisesti (mutta ei välttämättä) noin 0,5-100 paino-osaa ja parhaiten noin 2-10 paino-osaa laskettuna absorboivan seoksen kuivapainosta.

Dispersion käsittely

Kun dispersio on muodostunut, se pidetään dispersiona niin kauan, että monivalenssinen metallikationi voi ionikompleksoida absorboivan seoksen pinnan (ja tarkemmin sanoen sen anionisen polyelektrolyytin). Yleensä halutaan ionikompleksoida pinta kohtuullisessa määrin. Jos pinnan kompleksoituminen on liian vähäistä tai liian runsasta, veteen dispergoitavuus ei tule paremmaksi. Pinnan kompleksoimisen optimitaso voidaan helposti määrittää tietylle polyelektrolyyttille ja tietylle kationiryhmälle piirtämällä dispergoitavuus ja/tai koko dispersioaika pinnan eri verkostumismäärien funktiona. Tarvittava aika riippuu luonnollisesti sekä halutusta kompleksoitumisasteesta että lämpötilasta, jossa dispersio säilytetään. Lämpötila pidetään yleensä välillä -40°C - $+150^{\circ}\text{C}$, parhaiten $25-110^{\circ}\text{C}$. Sopiva kompleksoituminen saavutetaan näissä lämpötiloissa noin ~~yhden minuutin~~ ^{1 min} - usean tunnin aikana ja parhaiten ~~viiden minuutin~~ ^{5 min} - ~~yhden tunnin~~ ^{1 h} aikana.

Sen jälkeen kun haluttu kompleksoitumisaste on saavutettu, modifioitu seos ja dispergoiva väliaine erotetaan tavanomaisella tekniikalla, esimerkiksi haihduttamalla dispergoiva väliaine tai suodattamalla. Modifioitu seos voidaan haluttaessa edelleen kuivata tavanomaisella tekniikalla, esimerkiksi kuumentamalla.

A Absorboivan seoksen pinnan ionikompleksoinnin seurauksena saadaan hiukkasia, joissa sidostiheys (so. polymeerin ketjun sisällä olevien sidosten tiheys -- riippumatta ionillisuudesta tai kovalenttisuudesta) on suurempi pinnalla kuin hiukkasten sisäosassa. Veteen liukenevien polyelektrolyyttien ollessa kyseessä on sidostiheys sisäosassa nolla tai hyvin alhainen, ja sidostiheys pinnassa on melkein yksinomaan tai on yksinomaan seuraus pintakäsittelyn aiheuttamasta ionikompleksoitumisesta. Kun on kysymys veteen liukenemattomista, vedessä turpoavista kovalenttisesti verkostetuista anionisista polyelektrolyyteistä, kovalenttisten sidosten tyypillisesti yhtenäistä tiheyttä modifioimattomassa seoksessa täydentää modifioidun seoksen pinnalla ionisidokset, jotka ovat muodostuneet pintakäsittelymenetelmän seurauksena. (Eräissä tapauksissa voi kovalenttisten sidosten tiheys modifioimattomassa seoksessa olla suurempi pinnalla kuin sisäosassa; tästä huolimatta pintakäsittelyn muodostamien ylimääräisten sidosten mukanaolo pinnalla -- so. ionisidosten -- lisää edelleen modifioidun seoksen dispergoitavuutta). Siinä tapauksessa, että on kysymys veteen liukenemattomista, vedessä turpoavista ionikomplekseista, modifioimattoman seoksen ionisidosten yhtenäistä tiheyttä täydentävät modifioidun seoksen pinnalla yli-

määräiset ionisidokset, jotka ovat muodostuneet pintakäsittelymenetelmän seurauksena. Tässä suhteessa on huomattava, että oheisen keksinnön mukaisessa pintakäsittelymenetelmässä voidaan käyttää samoja tai erilaisia kationeja kuin joita jo on modifioimattomassa ionikompleksissa; pintakäsittelyssä hyödyllisten kationien kenttä on luonnollisesti suurempi kuin modifioimattoman ionikompleksin muodostamisessa hyödyllisten kationien, sillä jälkimmäiset ovat rajoittuneet kationeihin, joiden valenssi on vähintään 3, kuten edellä mainittiin.

Pintakäsittely estää absorboivan seoksen pinnan taipumuksen muodostaa nopeasti suhteellisen vettä läpäisemätön geeli, kun se joutuu äkkiä alttiiksi suurille määrille vesipitoista väliainetta, jolloin vesipitoinen väliaine saa tilaisuuden päästä absorboivan seoksen sisäosaan, ennen kuin sen pinnalla on tilaisuus turvota ja muodostaa geeli. Se, että absorboivan seoksen sisäosa imee itseensä vesipitoista väliainetta, aiheuttaa ulospäin suuntautuvan paineen, joka nopeasti dispergoi absorboivan seoksen vesipitoiseen nesteeseen. Oheisen keksinnön mukaisen menetelmän uskotaan toimivan sillä poikkeavalla periaatteella, että pieneneminen nopeudessa, jolla absorboivan seoksen pinta imee itseensä vesipitoista nestettä, lisää nopeutta, jolla absorboivan seoksen sisäosa absorboi vesipitoista nestettä, ja että korvaukseksi tämä häviö pinnan imemisnopeudessa lisää absorboivan seoksen imemisnopeutta kokonaisuutena. Seuraavissa esimerkeissä esitetyt tiedot tukevat tätä periaatetta osoittamalla, että oheisen keksinnön mukaisella menetelmällä modifioidut absorboivat seokset sekä parantavat alkudispergoitumista joutessaan alttiiksi vesipitoiselle väliaineelle (so. vähemmän kokkaroitumista) että dispergoituminen tapahtuu myös nopeammin loppuun vesipitoisessa väliaineessa. Luonnollisesti on myös ymmärrettävä, että hyvin voimakas ionikompleksoituminen modifioidun seoksen pinnalla toimii myös suhteellisen vettä läpäisemättömänä kerroksena ja estää vesipitoisen nesteen halutun pääsyn sisäosaan. Pitämällä edellä kuvattu toimintaperiaate mielessä kykenee keksinnön toteuttaja kuitenkin ilman kohtuutonta kokeilua säätämään tarkalleen oheisen keksinnön mukaisella menetelmällä aikaansaadun pinnan kompleksoitumisen kohtuullisesti siten, että hän voi täyttää kyseessä olevan sovellutuksen tarpeet. Tämä säätäminen voi tapahtua valitsemalla kompleksointireaktiossa oikeat ajat ja lämpötilat ja sopivat määrät monivalenssista metallikationia sekä dispersion absorboiva seos.

Esimerkit

Seuraavat esimerkit havainnollistavat oheisen keksinnön tehokkuutta.

Kaikki osat on annettu paino-osina, ellei toisin ole mainittu. Esimerkki I havainnollistaa kuivien absorboivien seosten valmistamista tai saantia, esimerkki II havainnollistaa tällaisten kuivien absorboivien seosten modifiointia oheisen keksinnön mukaisella pintakäsittelymenetelmällä, ja esimerkki III havainnollistaa kuinka paljon pintakäsittelymenetelmällä voitiin parantaa alkudispergoitumista ja dispergoimis-aikaa.

Esimerkki I

Anionipohjaisiin polyelektrolyytteihin ^Sperutuvia kuivia, absorboivia seoksia valmistettiin tai saatiin seuraavassa annetulla tavalla:

Näyte 1 havainnollistaa vedessä turpoavaa, veteen liukenematonta ioni-kompleksia, joka on valmistettu vedettömällä saostuspolymeroinnilla. Näyte 17 havainnollistaa vedessä turpoavaa, veteen liukenematonta kovalenttisesti verkostettua kopolymeeriä, joka on valmistettu vedettömällä saostuspolymeroinnilla. Näytteet 19 ja 21 havainnollistavat kaupallisesti saatavissa olevia veteen liukenevia polymeerejä. Näyte 23 havainnollistaa kaupallisesti saatavissa olevaa veteen liukenematonta, vedessä turpoavaa oksastuskopolymeeriä. Näyte 25 havainnollistaa kaupallisesti saatavissa olevaa vedessä turpoavaa, veteen liukenematonta kovalenttisesti verkostettua kopolymeeriä. Näytteet 27, 29 ja 31 havainnollistavat veteen liukenevia polymeerejä, jotka on valmistettu polymeroimalla vesiliuoksessa.

Näytteet 1 ja 17 (vedetön saostuspolymerointi)

<u>Lisäaineet A</u>	<u>Näyte 1</u>	<u>Näyte 17</u>
Metanoli	280	280
<u>Lisäaineet B</u>		
Akryylihappo	100	100
Emäksinen alumiini asetaatti	2	-
Kaaliium hydroksidi	50	50
Metanoli	200	200
Allyylimetakrylaatti	0,25	-
N,N'-metyleenibisakryyliamidi	-	0,75
<u>Lisäaineet C</u>		
Metanoli	15	15

t-butyyli~~peroksy~~pivalaatti

0,35

0,35

Lisäaineet "A" syötettiin pyöreäpohjaiseen kolmen litran pulloon, joka oli varustettu sekoittimella, lauhduttimella ja kuumennushauteella. Pulloon lisättiin 25% lisäaineista "B" ja sisältö kuumennettiin niin, että se alkoi refuksoitua (68°C). Lisäaineet "C" lisättiin tasaisesti kahden tunnin aikana. Sen jälkeen kun oli havaittu hieman saostumista, lisättiin loput lisäaineista "B" hitaasti ja tasaisesti yhden tunnin aikana. Yhteensä kolmen tunnin reaktioajan jälkeen tuote jäähdytettiin, suodatettiin, pestiin ja kuivattiin 60°C:ssa, jolloin saatiin valkoista polymeerijauhetta.

Näytteet 19, 21, 23 ja 25 (kaupallisten polymeerien käyttö)

CMC-7H on Hercules, Inc.:n tavaramerkki natriumkarboksimeetyyliselloosalle, jonka substituutioaste on 0,75 (näyte 19).

Kelzan on Kelco Corp.:n tavaramerkki merihaurasta ^{((eräs levälaji))} saadulle polysakkaridille (näyte 21).

SGP-502S on General Mills, Inc.:n tavaramerkki saippuoidun tärkkelys/akrylonitriili-oksastus~~us~~kopolymeerin osittain neutraloidulle suolalle (näyte 23).

DOW XD-1300 on Dow Chemical Co.:n tavaramerkki kovalenttisesti verkostetulle akryylihappo/akryyliamidi-kopolymeerille (näyte 25).

Näytteet 27, 29 ja 31 (polymerointi vesiliuoksessa)

Kussakin näytteessä käytetyt monomeerit olivat seuraavat:

<u>Näyte</u>	<u>Monomeerit (painosuhteet)</u>
27	Metakryyliamidi/metakryylihappo (50/50)
29	Hydroksietyyli metakrylaatti /2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihappo (50/50)
31	Akryylihappo

2210 grammaa vettä ja monomeereja yhteensä 400 grammaa syötettiin pyöreäpohjaiseen kolmen litran pulloon, joka oli varustettu sekoittimella, lauhduttimella, typensyöttölaitteistolla ja kuumennushauteella. Sisältöä sekoitettiin typpivirran alla samalla kuumentaen 70°C:een.

70°C:ssa lisättiin tasaisin annoksin 30 minuutin aikana liuos, joka sisälsi 50 grammaa vettä ja 0,80 ammoniumpersulfaattia, jolloin samalla lämpötila pidettiin 70°C:ssa. Tunnin kuluttua lisäyksestä lisättiin 0,40 grammaa ammoniumpersulfaattia. Yhteensä 3,5 tunnin reaktioajan jälkeen reaktioseos jäädytettiin. Valmis polymeerituote kuivatettiin ja jauhettiin jauheeksi.

Esimerkki II

Näytteiden 2-16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30 ja 32 valmistamiseksi lisättiin 20 grammaa esimerkissä I kuvattua kuivaa absorboivaa seosta 500 ml pulloon, joka oli varustettu sekoittimella, kuumennushauteella ja lauhduttimella. Lisättiin 60 grammaa taulukossa I annettua dispergoivaa väliainetta, minkä jälkeen lisättiin taulukossa I annettu monivalenssinen metalliyhdiste. Seosta sekoitettiin ja kuumennettiin 68°C, jossa lämpötilassa se pidettiin yhden tunnin ajan. Saatua dispersio jäähdytettiin ja suodatettiin ja kiinteä tuote kuivatettiin analyysia varten.

Esimerkki III

Jokaisella näytteellä 1-32 sekoitettiin voimakkaasti dekantterilasia, joka sisälsi 100 grammaa vettä, jolloin samalla lisättiin nopeasti dekantterilasiin 0,50 grammaa modifioitua tai modifioimatonta kuivaa, absorboivaa seosta. Alkudispergoitumisen aste (ei kokkaroitumista) on annettu taulukossa I samoin kuin aika, joka tarvittiin oleellisesti täydelliseen dispergoitumiseen (dispergoitumisaika). Jauheen dispergoituminen alussa arvioitiin seuraavasti: erinomainen (kokkaroitumista ei havaittavissa), erittäin hyvä (dispergoituminen 71-90%), hyvä (dispergoituminen 51-70%), kohtalainen (dispergoituminen 41-50%), huono (dispergoituminen 21-40%), erittäin huono (dispergoituminen 20% tai alle).

Kaikissa tapauksissa oli oheisen keksinnön mukaisella pintakäsittelymenetelmällä modifioitujen kuivien, absorboivien seosten (näytteet 2-16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30 ja 32) dispergoituminen alussa huomattavasti parempi ja niiden dispergoitumisaika oli oleellisesti pienempi verrattuna modifioimattomiin kuiviin absorboiviin seoksiin (vastaavasti näytteet 1, 17, 21, 23, 25, 27, 29 ja 31).

TAULUKKO I

20

näyte/ polymeeri esim. I	monivalenssinen metalliyhdiste	dispergoiva väliaine*	kationin alkudisper- goituminen määrä**	dispergoitu- misaika (min)
1	Emäksinen alumiiniasetaatti	MeOH		erittäin huono
2	"	90 MeOH/10 H ₂ O	0, 21	erittäin hyvä
3	"	"	0, 42	erittäin hyvä
4	"	90 EtOH/10 H ₂ O	0, 42	erittäin hyvä
5	Kromiasetaatti	90 MeOH/10 H ₂ O	0, 42	erinomainen
6	tsirkoniumasettaatti	"	0, 42	erinomainen
7	Sinkkiasetaatti	"	3, 48	erinomainen
8	Alumiinioktoaatti	"	0, 42	hyvä
9	Mangaani (2) asetyyliasettaatti	Tolueeni	0, 64	erittäin hyvä
10	Koboltti (2) asetyyliasettaatti	"	0, 64	hyvä
11	Baatriumasettaatti	90 MeOH/10 H ₂ O	0, 42	hyvä
12	Alumiini-isopropoksidi	Tolueeni	0, 64	hyvä
13	Alumiiniasetyyliasetonaatti	Tolueeni	1, 08	erinomainen
14	Tina (2) oktoaatti	MeOH	0, 42	hyvä
15	Mangaani (3) asetyyliasetonaatti	Heksaani	1, 00	erittäin hyvä
16	Emäksinen alumiiniasetaatti	80 dioksaani/20 H ₂ O	1, 50	erinomainen
17	"	"		erittäin huono
18	Emäksinen alumiiniasetaatti	90 MeOH/10 H ₂ O	0, 64	erinomainen
19	"	"		erittäin huono
20	Emäksinen alumiiniasetaatti	MeOH	0, 64	erinomainen
21	"	"		erittäin huono
22	Emäksinen alumiiniasetaatti	MeOH	0, 64	erinomainen
23	"	"		erittäin huono
24	Kromiasetaatti	MeOH	0, 30	erinomainen
25	"	"		erittäin huono
26	Emäksinen alumiiniasetaatti	90 MeOH/10 H ₂ O	0, 21	erinomainen
27	"	"		erittäin huono
28	Emäksinen alumiiniasetaatti	MeOH	0, 86	hyvä
29	"	"		erittäin huono
30	Emäksinen alumiiniasetaatti	MeOH	0, 86	hyvä
31	"	"		erittäin huono
32	tsirkoniumasettaatti	MeOH	0, 64	erinomainen

* MeOH on metanoli; EtOH on etanoli (suhteet laskettu painoista)

** Milliekvivalenttia kationia per gramma absorboivaa seosta kuiva-aineesta laskettuna

Toistettakoon yhteenvetona, että anioniseen polyelektrolyyttiin (mikä tahansa tässä yhteydessä kuvattu luokka) perustuvan absorboivan seoksen dispergoitavuutta veteen tai "kostumista" parannetaan pintakäsittelymenetelmällä, jossa ionikompleksoidaan anioniset polyelektrolyytit monivalenssisten metallikationien kanssa. Seoksen modifioituilla hiukkasilla on hiukkastiheys suurempi pinnalla kuin sisäosassa, jolloin jokseenkin vettä läpäisemättömän geelin muodostuminen hiukkasen pinnalle sen jälkeen, kun hiukkanen on äkisti joutunut alttiiksi suurille määrille vesipitoista nestettä, hidastuu niin paljon, että vesipitoisella nesteellä on tilaisuus päästä hiukkasen sisäosaan, jossa se rikkoo sisältäpäin hiukkasen ja pienentää siten alkukokkaroitumista sekä aikaa, joka tarvitaan täydelliseen dispergoitumiseen.

~~Oneisen keksinnön suositeltujen suoritusmuotojen kuvaamisen jälkeen ammattimiehille on ilmeisiä lukuisat modifioinnit ja parannukset.~~

~~Oneista keksintöä rajoittavat vain patenttivaatimukset eikä edeltävä selitys.~~

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vettä absorboivan seoksen pintakäsittelymiseksi sen veteen dispergoitavuuden parantamiseksi, t u n n e t t u siitä, että menetelmään kuuluu seuraavat vaiheet:

(A) muodostetaan dispersio, joka sisältää (i) anioniseen polyelektrolyyttiin perustuvaa vettä absorboivaa seosta, (ii) ainakin yhden ryhmän IIA metallinn tai ryhmien IIA-VIA, IB-VIIB ja VIII transitiometallinn katjoneja, joita dispersio sisältää noin 0,05 - 10,0, edullisesti 0,1 - 2,0, milliekvivalenttia per gramma mainittua seosta kuiva-aineesta laskettuna, sekä (iii) dispergoivaa väliainetta, johon mainittu seos on olennaisesti liukenematon, jolloin mainittu dispergoiva väliaine sisältää ainakin yhtä ei-vesipitoista nestettä, johon mainittu seos on olennaisesti liukenematon; (B) pidetään mainittu dispersio lämpötilassa noin -40°C - ~~noin~~ $+150^{\circ}\text{C}$ niin kauan, että mainitut kationit ehtivät ionikompleksoida mainitun seoksen ulkopinnan, joka on alttiina mainitulle dispergoivalle väliaineelle; (C) poistetaan mainittu dispergoiva väliaine.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispergoiva väliaineen muodostaa alifaattiset ja aromaattiset esterit, ketonit, alkyylieetterit, 5 - 10 hiiliatomia sisältävät alkaanit, aromaattiset ja veteen sekoittuvien liuotinten ~~sekoitus~~ veden kanssa. *on* *alifaattiset ja aromaattiset esterit, ketonit, alkyylieetterit, 5 - 10 hiiliatomia sisältävät alkaanit, aromaattiset ja veteen sekoittuvien liuotinten sekoitus* *tai tämä seos*

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersio pidetään mainitussa lämpötilassa dispersiona ainakin minuutin.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersio pidetään lämpötilassa noin 25°C - 110°C noin 5-60 minuuttia.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitut kationit tuodaan mainitussa dispergoivassa väliaineessa ionisoituvana metalliyhdisteenä.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu seos sisältää veteen liukenevan
anionisen polyelektrolyytin ja monivalenssisen metallikationin,
jonka valenssi on vähintään 3, vedessä turpoavaa, veteen liukene-
matonta ionikompleksia.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että seos sisältää vedessä turpoavaa, veteen
liukenematonta kovalenttisesti verkostettua anionista polyelektro-
lyyttiä.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että dispersio sisältää mainittua dispergoivaa
väliainetta noin 0,5-100, edullisesti 2-10 osaa mainitun seoksen
paino-osaa kohti kuiva-aineesta laskettuna.

9. Vettä absorboiva seos, joka sisältää anioniseen veteen liuke-
nemattomia polyelektrolyyttiin perustuvia veteen dispergoituvia,
vettä absorboivia hiukkasia, t u n n e t t u siitä, että jokaisen
mainitun hiukkasen sidostiheys on suurempi hiukkasen pinnalla kuin
sidostiheys hiukkasen sisäosassa, jolloin hiukkasen pinnalla olevat
sidokset on ainakin osaksi muodostettu ionikompleksoimalla mainittu
anioninen polyelektrolyytti monivalenssisillä ryhmän IIA metallin
tai ryhmien IIA-VIA, IB-VIIB ja VIII transitiometallin kationeilla,
jolloin mainitut hiukkaset sisältävät noin 0,05-10,0 milliekvivalent-
tia kationeja per gramma seosta kuiva-aineesta laskettuna.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen seos, t u n n e t t u siitä,
että hiukkasen sisäosa sisältää veteen liukenevan anionisen
polyelektrolyytin ja monivalenssisen metallikationin, jonka
valenssi on vähintään 3, vedessä turpoavaa, veteen liukenematonta
ionikompleksia.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen seos, t u n n e t t u siitä,
että hiukkasen sisäosa sisältää vedessä turpoavaa, veteen liuke-
nematonta, kovalenttisesti verkostettua anionista polyelektrolyyttiä.

10.11.51

BN/LS 21 799

Ans. 7604652-3

National Starch and Chemical Corporation

PATENTKRAV

1. Förfarande för ytbehandling av en vattenabsorberande, vattenolöslig materialkomposition för att förbättra dess dispergerbarhet i vattenhaltiga media, k ä n n e t e c k n a t av att man (a) bildar en dispersion innefattande en vattenabsorberande materialkomposition baserad på en anjonisk polyelektrolyt, polyvalenta katjoner av åtminstone en metall och ett dispergeringsmedium i vilket materialkompositionen är i huvudsak olöslig, vilket dispergeringsmedium innehåller åtminstone en vätska som inte är vatten, i vilken vätska nämnda materialkomposition är i huvudsak olöslig, (b) bibehåller dispersionen vid en temperatur av omkring -40°C till omkring $+150^{\circ}\text{C}$ i tillräckligt lång tid för att katjonerna joniskt skall komplexbinda materialkompositionens ytteryta som exponeras för nämnda dispergeringsmedium, och (c) borttar dispergeringsmediet.
2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att katjonerna väljs ur den grupp som består av joner av metallerna i grupperna 2a-6a, 1b-7b och 8a i det periodiska systemet.
3. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att 0,05-10,0 milliekvivalenter katjoner är närvarande i dispersionen per gram av materialkompositionen, räknat på torr vikt.
4. Förfarande enligt krav 3, k ä n n e t e c k n a t av att 0,1-2,0 milliekvivalenter katjoner är närvarande.
5. Förfarande enligt något av kraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att dispergeringsmediet väljs från den grupp som består av alifatiska och aromatiska estrar, ketoner, alkyletrar, alkaner med 5-18 kolatomer, aromater och blandningar av vattenblandbara lösningsmedel med vatten.
6. Förfarande enligt något av kraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t av att dispersionen bibehålls vid nämnda temperatur under åtminstone en minut.
7. Förfarande enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a t av att dispersionen hålls vid en temperatur av omkring 25°C till 110°C i 5-60 min.

8. Förfarande enligt något av kraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t av att katjonerna tillförs som en metallförening som är joniserbar i dispergeringsmediet.
9. Förfarande enligt något av kraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t av att materialkompositionen innefattar ett vattensvällbart, vattenolösligt jonkomplex av en vattenolöslig, anjonisk polyelektrolyt och polyvalenta metallkatjoner med ett valenstal av minst tre.
10. Förfarande enligt något av kraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t av att materialkompositionen innefattar en vattensvällbar, vattenolöslig, kovalent tvärbunden anjonisk polyelektrolyt.
11. Förfarande enligt något av kraven 1-10, k ä n n e t e c k n a t av att 0,5-100 delar av dispergeringsmediet är närvarande i dispersionen per viktsdel av materialkompositionen, räknat på torr vikt.
12. Förfarande enligt krav 11, k ä n n e t e c k n a t av att 2-10 delar av dispergeringsmediet är närvarande i dispersionen per viktsdel av materialkompositionen, räknat på torr vikt.
13. Vattenabsorberande materialkomposition, innefattande vattendispergerbara, vattenolösliga, vattenabsorberande partiklar baserade på en anjonisk polyelektrolyt, k ä n n e t e c k n a d av att vardera partikeln har större bindningstäthet vid partikelytan än i dess inre, varvid bindningarna vid partikelytan åtminstone delvis består av joniska komplexbindningar av den anjoniska polyelektrolyten med polyvalenta metallkatjoner.
14. Komposition enligt krav 13, k ä n n e t e c k n a d av att katjonerna är valda ur den grupp som består av jonerna av metallerna i grupp 2a och övergångsmetallerna i grupperna 2a-6a, 1b-7b och 8a i periodiska systemet.
15. Komposition enligt krav 13 eller 14, k ä n n e t e c k n a d av att partiklarna innefattar omkring 0,05-10,0 milliekvivalenter katjon per gram av materialkompositionen, räknat på torr vikt.
16. Komposition enligt något av kraven 13-15, k ä n n e t e c k n a d av att partiklarnas inre innefattar ett vattensvällbart, vattenolösligt jonkomplex av en vattenolöslig anjonisk polyelektrolyt och en polyvalent metallkatjon med valenstal av minst tre.
17. Komposition enligt något av kraven 13-15, k ä n n e t e c k n a d av att partiklarnas inre innefattar en vattensvällbar, vattenolöslig, kovalent tvärbunden, anjonisk polyelektrolyt.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____
Iso-Britannia - Storbritannien _____
Norja - Norge _____
Ranska - Frankrike _____
Ruotsi - Sverige _____
Saksa - BRD - Tyskland _____
Sveitsi - Schweiz _____
Tanska - Danmark _____
USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Page 4-5

Allekirjoitus