

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 953219 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **953219**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
A61L 15/60
A61L 15/24

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.12.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.06.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **29.06.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **17.12.1993 PCT/EP1993/003586**
Internationell ansökan - International
application

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

30.12.1992 DE 4244548

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, Bäkerpfad 25, 47805 Krefeld, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Klimmek, Helmut, Germany, SAKSA, (DE)

2 • Brehm, Helmut, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Jauhemaisia, kuormitettuina vedellisiä nesteitä ja verta imeviä polyme erejä, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö henkilökohtai seen hygieniaan tarkoitetuissa tekstiilirakenteissa

Pulverformiga polymerer, vilka absorberar under tryck vattenhaltiga vä tskor och blod, förfarande för framställning av dessa och användning a v dem i textilartiklar för kroppshygien

Jauhemaisia, kuormitettuina vedellisiä nesteitä ja verta imeviä polymeerejä, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö henkilökohtaiseen hygieniaan tarkoitetuissa tekstiilirakenteissa

5

Keksintö koskee jauhemaisia, silloitettuja, vedellisiä nesteitä ja verta imeviä polymeerejä (superimukykyisiä aineita), joiden kyky kuormitettuina turvota ja imeä vedellisiä nesteitä on parantunut, menetelmää näiden polymerien valmistamiseksi sekä niiden käyttöä imukykyisissä terveydenhoitoartikkeleissa kuten vauvankapaloissa, aikuisten inkontinenssissa, naisten hygieniassa ja haavapeitteissä.

Superimevät aineet ovat veteen liukenemattomia, silloitettuja polymeerejä, jotka pystyvät turpoamalla ja muodostamalla hydrogeelejä vastaanottamaan suuria määriä vedellisiä nesteitä ja kehonnesteitä kuten virtsaa tai verta ja pidättämään imeytyneet, määrättyssä paineessa olevat nesteet. Näiden tunnusomaisten imuominaisuuksiensa ansiosta polymeereillä on lähinnä käyttöä lisättyinä terveydenhoitoartikkeleihin kuten vauvankapaloihin ja terveyssi-

Tällä hetkellä kaupan olevat superimukykyiset aineet ovat silloitettuja polyakryylihappoja tai silloitettuja tärkkelys/akryylihappo-oksaspolymeerejä, joiden karboksyyli-ryhmät on osittain neutraloitu natronlipeällä tai kalilipeällä. Jauhemaiset superimukykyiset aineet valmistetaan periaatteessa kahden menetelmän mukaan:

Ensimmäisen menetelmän mukaan veteen liuotettu, osittain neutraloitu akryylihappo muutetaan radikaalipolymeroimalla monifunktionaalisen silloitusaineen läsnä ollessa geeliksi, joka hienonnetaan sitten, kuivataan, jauhetaan ja seulotaan haluttuun hiukkaskokoon. Tämä liuospolymerointi voidaan toteuttaa jatkuvatoimisena tai paksittain. Tyypillisiä menetelmiä on selitetty esim.

US-patenttijulkaisussa 4 286 082, DE-patenttijulkaisussa 2 706 135 ja US-patenttijulkaisussa 4 076 663.

Toisena menetelmänä on käänteinen suspensio- ja emulsiopolymerointimenetelmä. Tässä prosessissa dispergoi-
5 daan vedellinen, osaksi neutraloitu akryylihappoliuos suojakolloidien tai emulgointiaineiden avulla hydrofobiseen, orgaaniseen liuotteeseen ja käynnistetään polymerointi radikaali-initiaattoreilla. Polymeroinnin päätyttyä vesi poistetaan reaktioseoksesta atseotrooppisesti ja polymeeri-
10 rituote eristetään suodattamalla ja kuivataan. Silloitusreaktio voidaan toteuttaa polymeroimalla mukaan monifunktionaalinen, monomeeriliuokseen liuotettu silloitusaine ja/tai antamalla sopivien silloitusaineiden reagoida polymeerin funktioryhmien kanssa valmistusvaiheen aikana. Valmistusperiaate on selitetty esim. US-patenttijulkaisussa
15 4 340 706, DE-patenttijulkaisussa 3 713 601 ja DE-patenttijulkaisussa 2 840 010.

Joskin superimukykyisiä aineita kehitettäessä etualalla oli aluksi pelkästään erittäin suuri turpoamisky-
20 ky, joka ilmenee kosketuksessa nesteen kanssa ja jota myös kutsutaan vapaaksi turpoamiskapasiteetiksi, on myöhemmin osoittautunut, että tärkeää ei ole pelkästään imeytyneen nesteen määrä, vaan myös turvonneen geelin lujuus. Mutta silloitetun polymeerin imukyky ja turpoamiskyky eli vapaa
25 turpoamiskapasiteetti toisaalta ja geelin lujuus toisaalta ovat vastakkaisia ominaisuuksia, mikä on tunnettua jo US-patenttijulkaisusta 3 247 171 ja lisäksi US-patenttijulkaisusta Re 32 649. Tämä merkitsee sitä, että turvonneissa polymeereissä, joiden imukyky on erityisen suuri, on turvonneen geelin lujuus kaikissa tapauksissa pieni, ja tämän seurauksena polymeereihin kohdistuva paine (esim. kehon aiheuttama paine) deformat geelin, jolloin nesteen edelleenjakautuminen ja nesteen lisäotto estyvät. US-patenttijulkaisun Re 32 649 mukaan tällaisten superimukykyisten
30 aineiden onkin pystyttävä aikaansaamaan kapallorakenteessa

tasapainotettu suhde nesteenoton, nesteenkuljetuksen ja kapalon ja ihon kuivuuden välillä. Tällöin ei ole pelkääntään kyse siitä, että polymeeri pystyy pidättämään nestettä siihen myöhemmin kohdistuvassa paineessa, jonka jälkeen polymeeri voi jälleen turvota vapaasti, vaan myös siitä, että polymeeri pystyy vastaanottamaan nesteitä myös siihen samanaikaisesti eli nesteimun aikana kohdistuvasta paineesta huolimatta. Käytännössä tämä on tarpeen tilanteissa, joissa vauva tai aikuinen istuu tai makaa terveydenhoitoartikkelin päällä tai esim. liikkuminen aiheuttaa leikkausvoimia. Tätä erityistä imuominaisuutta kutsutaan julkaisussa EP 0 339 461 A1 paineenalaiseksi otoksi.

Kasvava tarve tehdä terveydenhoitoartikkelit yhä pienemmiksi, joka johtuu ymmärrettävistä esteettisistä syistä ja ympäristönäkökohdista (sijoitustilavuuden pienentäminen), on tyydytettävissä vain siten, että vähennetään suuritilavuuksisen massarevinnäisen osuutta kapallossa ja lisätään samalla superimukykyisen aineen osuutta. Superimukykyisen aineen on näin ollen suoriuduttava nesteenottoon ja kuljetukseen liittyvistä lisätehtävistä, joita massarevinnäinen hoiti aikaisemmin.

Jos superimukykyisen aineen osuus terveydenhoitoartikkelissa kuten kapaloissa kohotetaan 40 %:iin tai jopa 60 %:iin ja vieläkin suuremmaksi, kaupan olevista superimukykyisistä aineista tulee käytännöllisesti katsoen keltottomia. Nesteenotto, erityisesti paineessa, hidastuu aivan liikaa. Hiukkaset pyrkivät muodostamaan "koaguloituneen geelin". Näin muodostunut geelisulku estää nesteenkuljetuksen jatkumisen. Tätä ilmiötä kutsutaan tunnetusti nimellä "gel blocking".

Jotta voitaisiin valmistaa superimukykyisiä polymeerejä, joissa yhtyvät erityiset ominaisuudet kuten suuri retentiokapasiteetti, suuri geelilujuus ja suuri ottokyky paineessa, on tarpeen jälkikäsitellä jauhemaisia polymeerejä.

Julkaisun GB 2 119 384 A mukaan voidaan ominaisuuksia parantaa selvästi käsittelemällä polymeerejä yhdisteillä, joissa on vähintään kaksi funktioryhmää, jotka pystyvät pintakerroksessa reagoimaan hiukkasmuotoisten polymeerien karboksyyli ryhmien kanssa.

DE-hakemus julkaisussa 35 23 617 selittää menetelmä jauhemaisten polymeerien jälkikäsittelyä moniarvoisella alkoholilla, joka ennen reaktiota kohotetussa lämpötilassa levitetään laimentamattomana tai laimennettuna vedellä ja/tai orgaanisella liuotteella jauhemaiselle polymeerille.

DE-patenttijulkaisun 4 020 780 mukaan voidaan parantaa superimukkyisen polymeerin turpoamiskykyä paineessa lämmittämällä polymeerijauhetta 0,1 - 5 painoprosentin kera alkyleenikarbonaattia, joka levitetään valinnaisesti laimennettuna vedellä ja/tai alkoholilla.

Kuten DE-hakemusjulkaisussa 3 523 617 käsitellään myös julkaisussa EP 0 450 924 A2 imevän polymeerin pintaa polyolilla, jota käytetään laimennettuna valinnaisesti vedellä ja/tai alkoholilla. Tässä julkistuksessa käsitellään perusteellisesti käsittelyliuoksen laimentamisen tarkeyttä vedellä ja/tai orgaanisella liuotteella. Laimennettaessa pelkästään vedellä käsittelyainetta, joka pystyy reagoimaan polymeerin karboksyyli ryhmien kanssa, syntyy suunnattomia menetelmäteknisiä vaikeuksia. Jauhmainen, vedessä turpoava polymeeri muuttuu kittimäiseksi kosketuksessa veden tai vedellisten liuosten kanssa siten, että käsittelyaineen homogeeni jakautuminen hiukkasten pinnalle käy mahdottomaksi. Jollei haluta jättää vesi pois sekoitettaessa vedessä turpoava, jauhemainen polymeeri ja yhdiste, joka pystyy reagoimaan polymeerin karboksyyli ryhmien kanssa, haluttaessa edistää käsittelyaineen diffundoitumista kiintoaineeseen, on pakko tehdä vesi tehottomaksi käsittelyaineen ylimäärällä tai reagoimattomalla orgaanisella liuotteella. Tehottomaksi tekeminen orgaanis-

sella liuotteella merkitsee nesteiden käyttöä, jotka eivät turvota polymeeriä eli jotka eivät aiheuta kittautumista sekoitettaessa niitä jauhemaiseen polymeeriin.

5 Ammattimies tuntee vaikeudet yritettäessä sekoittaa homogeenisti pieniä nestemääriä ja jauhemaisia aineita erityisesti siinä tapauksessa, että jokaiselle yksittäiselle rakeelle on aikaansaattava tasainen pinnoite.

10 Käsittelyaineen voimakas laimentaminen orgaanisella liuotteella vaikuttaisi kylläkin positiivisesti käsittelyaineen jakautumiseen jauhemaisen polymeerin pinnalla, mutta nestemäärällä yli 1 paino-% saataisiin kostea polymeerijauhe, joka jatkuvatoimisessa valmistuksessa tukkii kuljetussysteemit.

15 Käsittelyainemäärän lisääminen yli 1 paino-% parantaa tosin jakautumista, mutta tuloksena on kostea, tarttuva jauhe. Jos käsittelyaineeseen lisätään ennen sekoitusprosessia enemmän vettä kuin noin 50-prosenttisen liuoksen valmistus edellyttää, nopeuttamaan käsittelyaineen diffuusiondoitumista polymeeriin, jauhemainen polymeeri muuttuu kit-
20 timäiseksi. Julkaisussa EP 0 450 923 A2 selitettyssä menetelmässä, jossa sekoitetaan jatkuvatoimisesti vedessä turpoavia polymeerejä ja käsittelyaineliuoksia määrätyllä muoveilla pinnoitetussa sekoittimessa, voidaan tosin estää kostean polymeerijauheen tarttuminen sekoittimen seinämiin
25 ja vähentää sekoitustyötä, mutta ei parantaa sekoitustuotteen käyttäytymistä.

EP-patenttijulkaisun 0 083 022 menetelmän mukaisesti suoritetaan vesipitoisten, geelimäisten polymeerihiukasten jälkikäsittely orgaanisissa liuotteissa. Polymeerin
30 mekaanisen eristämisen jälkeen kuivataan, jolloin pakostakin muodostuu vedestä ja orgaanisesta liuotteesta kuten alkoholista, hiilivedystä, klooratusta hiilivedystä tai ketonista kondensaatti, joka on myöhemmässä vaiheessa työstettävä siten, että liuotteita ei joudu poistoilman
35 tai jäteveden mukana ympäristöön.

Olosuhteet, joissa jauhemainen, vedessä turpoava polymeeri pinnoitetaan aineella, jonka tehtävänä on reagoida pintakerroksessa yksittäisten hiukkasten kanssa, voidaan tiivistää seuraavasti:

5 - Käsittelyaineen määrän on oltava riittävä pinnoittamaan polymeerijauhe tasaisesti.

 - Veden määrää, joka toimii jakautumisapuväineenä ja käsittelyaineen kantajana polymeerin pintakerroksessa, on rajoitettava polymeerihiuksien irreversiibelin kittautumisen estämiseksi.

10

 - Käsittelyaineen, veden ja valinnaisen orgaanisen liuotteen kokonaismäärää on rajoitettava, koska muussa tapauksessa muodostuu kosteita, juoksemattomia seoksia.

 Jos vedessä turpoavien polymeerien ja käsittelyaineiden sekoitusprosessia tarkastellaan erillään kokonaismenetelmästä, vaikuttaa järkevimmältä käyttää orgaanisia liuotteita käsittelyaineen yhteydessä. Näin voidaan varmistaa käsittelyaineen jakautuminen ja rajallinen vesimäärä polymeerijauheella. Myös suurempien käsittelyainemäärien käyttö aikaansaa hyvän jakautumisen polymeerillä, myös veden läsnä ollessa, jos käsittelyaine voi toimia orgaanisena liuotteenakin eli se voi estää jauhemaisen polymeerin kittautumisen. Mutta käsittelyaineiden liian suuret käyttömäärät voivat julkaisun EP 0 450 923 A2 mukaan aiheuttaa polymeerin turpoamiskapasiteetin voimakasta laskua.

15

20

25

 Siinäkin tapauksessa, että jauhemaisten, vedessä turpoavien polymeerien ja valinnaisten laimentimien sekoitusprosessi toteutetaan optimaalisesti, on otettava huomioon vaikutus myöhempään reaktioon kohotetussa lämpötilassa. Jos superimukykyisten polymeerien parantuneet ominaisuudet saavutetaan polymeerin karboksyyli-ryhmien jälkierosteröinnillä ja/tai -amidoinnilla, ovat reaktiolämpötilat yli 150 °C tarpeen reaktioaikojen pitämiseksi järkevinä.

30

35

Näissä lämpötiloissa haihtuu veden, joka sisältää 8 - 15

paino-% lähtöainepolymeeriä, ja liuotteiden ohella myös huomattavia määriä käsittelyaineita, jotka on poistettava reaktorista (kuivaimesta) kondensaation estämiseksi reaktorissa. Tarpeellinen vesihöyryn poisto tapahtuu valinnaisesti esilämmitetyllä huuhtelukaasulla, koska kondensoitunut vesihöyry aiheuttaa jauhemaisen polymeerin kittautumista ja kondensoitunut käsittelyaine aiheuttaa jauhemaisen polymeerin kittautumista ja värjäytymistä.

Vesihöyryn, höyrystyvän käsittelyaineen, hapetumistuotteiden, monomeeritähteiden ja muiden haihtuvien muuttumistuotteiden ja orgaanisten liuotteiden poistaminen poistokaasusta on varsin hankalaa eli ne joutuvat pakostakin ilmaan tai jäteveteen.

Keksinnön tehtävänä on siten superimukykyisten aineiden valmistaminen, joissa yhdistyvät suuri retentiokapasiteetti, suuri geelilujuus ja suuri ottokyky paineessa, ja jotka voidaan valmistaa käyttämättä orgaanista liuotetta ja käyttämällä vain pientä määrää käsittelyainetta jauhemaisen polymeerin jälkikäsittelyä.

Tämä tehtävä on ratkaistu patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosan mukaisesti. On osoittautunut yllättäen, että käyttämällä fosforihappoa imukykyisen hartsin pinnan käsittelyaineen laimentimena voidaan saada halutun ominaisuusyhdistelmän omaavia superimukykyisiä aineita siten, että käsittelyainemäärät ovat vähentyneet selvästi.

Fosforihappoa käytetään edullisesti määränä enintään 10 osaa (osalla tarkoitetaan seuraavassa aina paino-osaa) per 100 osaa polymeeriä ja konsentraationa vähintään 10 paino-%. Jo konsentraatiolla 0,1 paino-% H_3PO_4 :ää polymeerijauheesta laskettuna saadaan keksinnön mukaisesti parannettuja superimukykyisiä aineita.

Käsittelyaineina käytetään keksinnön mukaisesti:

a) 0,05 - 0,3 osaa yhdistettä, joka pystyy reagoimaan jauhemaisen polymeerin vähintään kahden karboksyyli-ryhmän kanssa, ja jossa ei ole alkalisuolan muodostavaa

10 Kohdan b) käsittelyaineiden etuna on, että niiden haihtuvuus rajoittuu reaktiossa jauhemaisen polymeerin karboksyyli-ryhmien kanssa suolanmuodostuksen vuoksi polymeerin pintakerrokseen.

Vettä imevien polymeerien valmistuksessa voidaan
25 muina monomeereinä käyttää 0 - 40 paino-% akryyliamidia,
metakryyliamidia, hydroksietyyliakrylaattia, dimetyyliami-
noalkyyli(met)akrylaattia, dimetyyliaminopropyyliakryyli-
amidia tai akryyliamidopropyyli-
30 turpoamiskykyä.

Silloitusaineina voidaan käyttää kaikkia yhdisteitä, joissa on vähintään kaksi etyleenisesti tyydyttymätöntä kaksoissidosta tai yksi etyleenisesti tyydyttymätön kaksoissidos ja yksi happoryhmien suhteen reaktiokykyinen funktior ryhmä tai useita happoryhmien suhteen reaktiokyyi-

siä funktioryhmiä. Esimerkkeinä mainittakoon polyolien akrylaatit ja metakrylaatit kuten butaanidiolidiakrylaatti, heksaandiolidimetakrylaatti, polyglykolidiakrylaatti, trimetylolipropaanitriakrylaatti tai allyyliakrylaatti, diallyyliakryyliamidi, triallyyliamiini, diallyylieetteri, metyleenibisakryyliamidi tai N-metyloliakryyliamidi.

Vettä imevä polymeeri voi vesiliukoisina polymeereinä sisältää 0 - 30 paino-% osa- tai täysaippuoitua polyvinyylialkoholia, polyvinyylipyrrolidonia, tärkkelystä tai tärkkelysjohdannaisia, polyglykoleja tai polyakryylihappoja. Näiden polymeerien molekyylipaino ei ole kriittinen, mikäli ne ovat vesiliukoisia. Edullisia vesiliukoisia polymeerejä ovat tärkkelys, polyvinyylialkoholi tai näiden polymeerien seokset. Tällaisten vesiliukoisten polymeerien edullinen pitoisuus vettä imevässä polymeerissä on 1 - 5 paino-%, edullisesti käytettäessä tärkkelystä ja/tai polyvinyylialkoholia liukoisina polymeereinä. Vesiliukoiset polymeerit voivat olla happoryhmiä sisältävien polymeerien kanssa muodostuvina oksaspolymeereinä.

Polymeerien ohella, jotka saadaan silloituspolymeeroimalla osaksi neutraloitua akryylihappoa, käytetään edullisesti sellaisia, jotka lisäksi sisältävät oksaspolymeeroitua tärkkelystä tai polyvinyylialkoholia.

Käytetyn imukykyisen polymeerin hiukkaskokoon ei liity mitään erityisiä rajoituksia. Polymeeri voi olla käänteisen suspensiopolymeeroinnin avulla saatujen pallosten muodossa tai epäsäännöllisten hiukkasten muodossa, jotka saadaan kuivaamalla ja hienontamalla liuospolymeeroinnissa muodostunut geelimassa. Hiukkaskoko on normaalisti välillä 20 ja 2 000 μm , edullisesti välillä 50 ja 850 μm .

Pinnoituksen jälkeinen lämpökäsittely suoritetaan 150 - 250 °C:ssa, edullisesti 170 - 200 °C:ssa. Lämpötila riippuu viipymisajasta ja käsittelyainelajista. Lämpökäsittelyä on jatkettava useita tunteja 150 °C:ssa, mutta

250 °C:ssa riittää muutama minuutti, esim. 0,5 - 5 minuuttia, haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Lämpökäsittely voi tapahtua tavanomaisissa kuivaimissa tai uuneissa; esimerkkeinä mainittakoon kiertoputkiuunit, la-
 5 pasekoituskuivaimet, lautaskuivaimet tai infrapunakuivaimet.

Keksinnön mukaisten polymeerien pinnan läheisyydessä on silloittuminen kasvanut ja neutralointiaste pienentynyt.

10 Keksinnön mukaiset polymeerit voidaan valmistaa suurteknisessä mittakaavassa jatkuvatoimisen tai panoksittain toimivan menetelmän avulla. Keksinnön mukaisilla superimukykyisillä aineilla on laaja käyttöalue. Käytettävissä niitä esim. terveyssiteissä ja kapaloissa tai haava-
 15 peitteinä ne pystyvät nopeasti imemään suuria määriä kuumakautisverta, virtsaa tai muita kehonnesteitä.

Lähtötuotteisiin verrattuna ovat imukyky ja -nopeus parantuneet suuresti painekuormitusoloissa. Koska keksinnön mukaiset superimukykyiset aineet pystyvät pidättämään imeytyneet aineet myöskin paineessa, ne ovat erityisen
 20 käyttäjäystävällisiä. Niitä voidaan käyttää edullisesti hydrofiilisestä kuitumateriaalista kuten massarevinnäisestä laskettuna suurempina konsentraatioina kuin tähän saakka on ollut mahdollista ja niillä on erinomaisia imuominaisuuksia rakenteissa, jotka sisältävät 98 - 20 paino-%
 25 hydrofiilisiä kuituja ja 2 - 80 paino-% imukykyistä ainetta.

Keksinnön mukaisesti jälkikäsitteltyjä polymeerejä käytetään mitä erilaisimmilla käyttöaloilla imukykyisinä
 30 artikkeleina esim. sekoittamalla paperiin, massarevinnäiseen tai synteettisiin kuituihin tai jakauttamalla aine paperi-, massarevinnäis- tai kuitukangassubstraattien välillä tai muovaamalla kantajamateriaaleissa rainaksi.

Selitetyn menetelmän avulla saaduissa superimukykyisissä aineissa on nesteenotto paineessa parantunut mer-
 35

kittävästi nopeuden ja kokonaiskapasiteetin suhteen ja geelilujuus ja retentio ovat samalla suuria siten, että erityisesti saavutetaan nesteenoton erittäin suuri alkunopeus paineessa, jolloin kokonaiskapasiteetista saavutetaan 80 % jo 15 minuutin kuluttua. Paineenalainen otto, josta DE-patenttijulkaisussa 4 020 780 ja julkaisussa EP A 0 339 461 käytetään nimitystä Absorption under load (AUL), riippuu voimakkaasti käytetyn kuormituksen suuruudesta. Kuormituksen ollessa 20 g/cm^2 ($= 0,28 \text{ psi} = 19\,600 \text{ dyne/cm}^2$) on julkaisuissa selitettyjen polymeerien 0,9-prosenttisen natriumkloridiliuoksen ottokapasiteetti 26 - 34 g/g. Julkaisun EP A 0 339 461 mukaan selitettyjen polymeerien ottokapasiteetti on kuormituksella 40 g/cm^2 (0,56 psi) maksimaalisesti 13 g/g ja kuormituksella 60 g/cm^2 (0,85 psi) 8,8 g/g, ts. jälkikäsiteltyt polymeerit pystyvät kuormituksella 60 g/cm^2 (0,85 psi) enää vastaanottamaan vesimäärän, jonka myös jälkikäsittelemätön, vedessä turpoava polymeeri pystyy vastaanottamaan kohonneen kuormituksen aikana.

Kun kuormitus on 40 g/cm^2 , keksinnön mukaisten polymeerien 0,9-prosenttisen keittosuolaliuoksen ottokapasiteetti on vähintään 15 g/g, edullisesti yli 18 g/g. Kun kuormitus on 60 g/cm^2 , nesteen ottomäärä on yli 12 g/g, edullisesti yli 15 g/g. Tämä on yllättävää, koska DE-patenttijulkaisun 4 020 780 mukaan merkitsee AUL-arvon (20 g/cm^2) kasvu sitä, että jälkikäsitteleyaineen määrä on lisättävä 0,5 paino-%:sta 1,5 paino-%:iin. Mutta tällä toimenpiteellä, erityisesti käytettäessä mukana vettä alkyleenikarbonaatin liuottamiseksi, aikaansaadaan kostea seos, jota ei enää voida kuljettaa paineilmalla, ja liian suuria päästöjä myöhemmässä lämpökäsittelyssä.

Kehonnesteitä imevien tekstiilirakenteiden valmistajat pyrkivät vähentämään suuritilavuuksisten kuitujen osuutta ja lisäämään superimukykyisten aineiden osuutta. Mutta tekstiilirakenteen on lisäksi pystyttävä pidättämään

nesteenoton jälkeen turvonneet hiukkaset tekstiilivaipassa siihen kohdistuvan kuormituksen aikana. Koska tekstiilirakenne kehonnesteiden vastaanottamiseksi on runsaasti huokosia sisältävä rakenne, jonka huokosten läpi voi painekuormituksen alaisena vuotaa pehmeää, turvonnutta geeliä (leakage), on yhtenä tehtävänä valmistaa vedessä turpoavia polymeerejä, jotka kestävät hyvin painekuormitusta.

Keksinnön mukaiset polymeerit eivät vain ime hyvin 0,9-prosenttista natriumkloridiliuosta painekuormitettuna, vaan niiden veren ottokapasiteettikin on suuri ja ne aikaansaavat veren nopean jakautumisen painekuormitetussa tekstiilirakenteessa. Polymeerit sopivat siten erityisesti imukykyisiksi aineiksi terveyssiteissä, koska ne pystyvät vastaanottamaan nopeasti kehonnesteitä kuten verta niihin kohdistuvan painon aikana. Veren imeytymisnopeus tasaisena pysyvän painekuormituksen aikana on paljon suurempi kuin tunnetuilla tuotteilla.

Käyttöä simuloivassa testissä paineenalaisten polymeerien imukyvyn määrittämiseksi voidaan osoittaa, että superimukykyisten aineiden, myös julkaisussa EP A 0 339 461 selitettyjen polymeerien, joiden imukyky on suuri kuormituksen ollessa 20 g/cm², turpoavuus pienenee selvästi kuormituksen ollessa 60 g/cm². Testi osoittaa edelleen, että vedessä turpoavat polymeerit, joilla on sama retentio ja sama ottokyky paineessa 20 g/cm², voivat imuvoimaltaan erota toisistaan kohotetun kuormituksen aikana.

Keksinnön mukaiset polymeerit pystyvät kuormituksen ollessa 20 g/cm² poistamaan lähes saman nestemäärän tekstiilirakenteesta kuin kuormittamattomassa tilassa. Tämä merkitsee sitä, että esim. massarevinnäiskerros lapsen kehon kostuttamissa kapaloissa kuivuu varmemmin ja nopeammin ja pystyy siten pitämään kosteuden erossa ihosta.

Vedessä turpoavien polymeerien turvotessaan kehittämää dynaamista paineenkasvua kutsutaan turpoamispainek-

si. Tämä paine kasvaa turpoamisen myötä, kunnes sähköstaattiset voimat polymeerissä ovat tasapainossa ulkoisten mekaanisten voimien kanssa.

Kaupan oleviin, tunnettuihin superimukykyisiin aineisiin verrattuna keksinnön mukaisten polymeerien turpoamispaine on kasvanut jopa nelinkertaiseksi. Edullisten, vedessä turpoavien polymeerien turpoamispaine on yli 400 g ja erityisen edullisten, turpoavien polymeerien turpoamispaine on yli 600 g turpoamispinta-alan ollessa $4,91 \text{ cm}^2$.

Keksinnön mukaiset polymeerit testataan seuraavasti:

Testimenetelmät

Vettä imevien polymeerien karakterisoimiseksi mitattiin 0,9-prosenttisen NaCl-liuoksen retentio (TB) ja otto paineessa (AUL) sekä defibrinoidun lampaanveren otto kapasiteetti ja imunopeus paineessa.

a) Retentio mitataan teepussimenetelmän avulla ja ilmoitetaan kolmen mittauksen keskiarvona. Teepussiin lisätään noin 200 mg polymeeriä, pussi suljetaan tiiviisti ja upotetaan 20 minuutiksi 0,9-prosenttiseen NaCl-liuokseen. Tämän jälkeen teepussi sentrifugoidaan 5 minuuttia sentrifugissa (läpimitta 23 cm, 1 400 kierr/min) ja punnitaan. Teepussia ilman vettä imevää polymeeriä käsitellään samalla tavoin sokea-arvona.

$$\text{retentio} = \frac{\text{loppupaino} - \text{sokea-arvo}}{\text{alkupaino}} \text{ g/g}$$

b) 0,9-prosenttisen NaCl-liuoksen otto paineessa (paine kuormitus 20, 40, 60 g/cm²) määritetään julkaisussa EP 0 339 461, sivu 7 kuvatun menetelmän avulla.

Seulapohjalla varustettuun lieriöön lisätään punnittu määrä superimukykyistä ainetta ja jauhetta kuormitaan männällä, joka synnyttää paineen 20, 40 ja vastaavasti 60 g/cm². Lieriö asetetaan sitten laitteelle Demand-

Absorbency-Tester (DAT), jossa superimukykyinen aine saa imeä itseensä yksi tunti 0,9-prosenttista NaCl-liuosta.

c) Veren ottokapasiteetin määrittämiseksi teepussiin lisätään noin 200 mg polymeeriä, pussi suljetaan tiiviisti ja upotetaan 60 minuutiksi defibrinoitiin lampaanvereen ja punnitaan sitten. Laskutoimitus suoritetaan kuten kohdassa a).

d) 6 cm x 20 cm suurelle selluloosakudospalalle (paino 48,8 g/m²) sirotellaan tasaisesti 1 g polymeeriä, peitetään saman kokoisella kudoksella ja puristetaan yhteen 100 °C:ssa voimalla 400 g/cm².

Testiliuska asetetaan kahden lasilevyn väliin, joista ylemmässä on keskellä reikä. Reikään on liimaamalla kiinnitetty putkenpätkä, jonka pituus on 5,5 cm ja sisäläpimitta 2,2 cm. Ylälevylle asetetaan painoja siten, että testiliuskaa kuormitetaan 30 g/cm². Putkenpätkään annostellaan letkupumpulla 30 sekunnin aikana 5 cm³ defibrinoitua lampaanverta 20 °C:ssa ja määritetään tihkumisaika.

e) Turpoamispaine Q määrittään laitteella Stevens L.F.R.A. Texture Analyser, C. Stevens & Son Ltd, Laboratory Division, St. Albans AL1 1 ex Hertfordshire, Englanti.

Laitteeseen kuuluvan lieriömäisen lasimittakappaleen korkeus on 3,5 cm ja läpimitta 2,5 cm. Lieriön ympyrän pinta-ala on siten 4,91 cm².

Asianmukaiseen mittalasiin, jonka läpimitta on 2,7 cm, punnitaan 0,500 g superimukykyisen aineen fraktiota 20 - 50 meshiä ja lisätään 10 ml 0,9-prosenttista NaCl-liuosta. Mittalasi kohotetaan sitten laitteella Laborboy niin korkealle, että lieriömäisen mittakappaleen alareunan etäisyys mittalasisissa olevan näytteen yläpinnasta on 12 mm. Paisuva geeli puristaa mittalasin ylöspäin kaksitievoima-anturia vastaan ja laite osoittaa puristuksen grammoina.

Seuraavat esimerkit selventävät keksintöä:

Esimerkit

A) Seoksen valmistus polymeeristä A ja käsittelyaineista

5 Liuospolymeeroimalla saatu jauhemainen, trimetyyloli-propaanitriakrylaatilla silloitettu polyakryylihappo, josta 70 mooli-% oli neutraloitu natriumsuolaksi, seulottiin jauhatuksen jälkeen hiukkaskokoon 90 - 850 µm (polymeeri A). TB 36 g/g; vesipitoisuus 10,4 %.

10 Polymeeri A lisätään jatkuvatoimisesti määränä 1 000 kg/h lapasekoittimeen (750 kierr/min) ja siihen sekoitetaan käsittelyaine. Tämän jälkeen seos joutuu kuljetussysteemiin ja siirretään varastosäiliöön. Arvostellaan kiinto/nesteseoksen ulkonäkö ja siten käyttäytyminen
15 kuljetuksen ja varastoinnin aikana.

Taulukko 1

Esimerkki	Käsittelyaine			Kiinto/nesteseos	
	%	%	%	Ulkonäkö	Käyttäytyminen
Vertailu 1	0,5 EC	0,5 H ₂ O	-	kuiva	juokseva
20 Vertailu 2	1,0 EC	1,0 H ₂ O	-	kostea	kittautunut
Vertailu 3	0,25 EC	0,25 H ₂ O	-	kuiva	juokseva
Vertailu 4	0,5 Gl	0,5 H ₂ O	-	kostea	kittautunut
Vertailu 5	0,25 Gl	0,25 H ₂ O	1,0 Et	kostea	juokseva
Esimerkki 1	0,1 EC	1,0 H ₃ PO ₄	-	kuiva	juokseva
25 Esimerkki 2	0,1 Gl	0,6 H ₃ PO ₄	0,3 H ₂ O	kuiva	juokseva

EC = etyleenikarbonaatti, Gl = glyseroli, H₃PO₄ = 85-prosenttinen fosforihappo, Et = etanoli

30 Vertailut 1 - 3 ovat DE-patenttijulkaisun 4 020 780 mukaisia, vertailut 4 ja 5 ovat DE-hakemusjulkaisun 3 523 617 mukaisia

35 B) Polymeeristä A ja käsittelyaineista muodostuvan seoksen kuumennus 90 kg/h kohdan A) mukaan saatuja juoksevia, ts. käsiteltävissä olevia seoksia annostellaan jatkuvatoimisesti höyryllä 180 °C:seen kuumennettuun lapasekoittinkuivaimeen. Kuivaimen tehollinen tilavuus oli 40 lit-

raa. Huuhteluilmamäärä vesihöyryn poistamiseksi on noin 50 m³/h.

Saatujen jauhemaisten polymeerien tunnusarvot ja orgaanisten aineiden, jotka on ilmoitettu orgaanisena hiilenä (TOC), päästöt poistokaasussa on lueteltu taulukossa 2.

Taulukko 2

	Esimerkki	Seos esimerkistä	TB (g/g)	AUL 20 g/cm ² (g/g)	TOC (g/h)
10	Vertailu 6	Vertailu 1	32	30	115
	Vertailu 7	Vertailu 3	33	24	44
	Vertailu 8	Vertailu 5	32	31	320*)
	Esimerkki 3	Esimerkki 1	32	30	14
15	Esimerkki 4	Esimerkki 2	31	30	4

*) Osa etanolista haihtuu sekoituksen ja kuljetuksen aikana

C) Seoksen valmistus polymeeristä B ja käsittelyaineista

Polymeeri, joka saatiin polymeroimalla 30-prosenttinen, vedellinen akryylihapo, josta 65 mooli-% oli neutraloitu natriumsuolaksi, 0,28 paino-% triallyyliamiinia ja 3,5 paino-% polyvinyylialkoholia, kuivataan kuumailmavirtauksessa 160 °C:ssa, jauhetaan ja seulotaan hiukkaskoon 120 - 850 µm (polymeeri B). TB 37 g/g; vesipitoisuus 10,5 %; LA 11,8 %.

Kuten polymeeriin A sekoitetaan polymeeriin B jatkuvatoimisesti 1,2 paino-% 40 °C:ssa olevaa liuosta, joka koostuu 0,2 osasta dimetylolipropionihappoa ja 1 osasta 85-prosenttista fosforihappoa, ja välivarastoidaan siilo.

D) Kohdan C) mukaan saadun seoksen kuumennus

Kohdan C) mukaan saatu juokseva seos syötetään paineilman avulla kuivaimeen, joka on varustettu pyörivillä, 184-asteisella höyryllä kuumennetuilla, kiekkomaisilla

sekoituselementeilla, ja jäähdytetään sitten leijukerrosena. Tuotearvot ja TOC-arvot on lueteltu taulukossa 3.

Taulukko 3

5	Esim.	Tuotanto (kg/h)	TB (g/g)	AUL (g/g) paineessa			TOC (g/h)	LA (%)*
				20 g/cm ²	40 g/cm ²	60 g/cm ²		
	5	90	32	31	18	14	4,5	6,7
	6	80	30	30	20	18	5,0	-
	7	70	28	28	26	23,5	-	4,2

10 *) LA = liuokoinen osuus määritettynä EP A 02 05 674 mukaan

Taulukko 4

Veren ottokapasiteetin ja -nopeuden määrittäminen

15	Esim.	Polymeeri	Adsorptio (g/g)	Adsorptionopeus kuormituksella 30 g/cm ² (min)
	8	Esimerkistä 3	37,5	4,5
	Vert. 9	FAVOR SAB*) FAM	44	yli 30

*) Valmistaja Chemische Fabrik Stockhausen, Krefeld

20 **Polymeerien imukyvyyn määrittäminen imeytettäessä matriisista**

25 Petrimaljassa vaaka-asennossa olevaan pyöreään massarevinnäisvanutukkoon, läpimitta 6 cm ja paino 2 g, imeytettiin vaihtelevia määriä 0,9-prosenttista NaCl-liuosta. Pleksilasiliieriöön, jonka sisäläpimitta on 25,8 mm ja jonka pohjassa on seula-verkko (silmäkkö 36 µm), punnitaan 0,20 g polymeeriä ja kuormitetaan 106 g painavalla mäännällä, läpimitta 25 mm. Lieriöyhdistelmä (lieriö, polymeeri ja mäntä) punnitaan (A) ja asetetaan keskelle kostutettua vanutukkoa. Lieriöyhdistelmä punnitaan toistamiseen yhden 30 tunnin kuluttua (B).

$$\text{Imukyky} = \frac{B - A}{0,20} \text{ g/g}$$

Taulukko 5

	Esimerkki 9		Vertailu 10	
	Esimerkin 6 mukainen polymeeri		Vertailun 1 mukainen polymeeri	
5	TB (g/g) =	30	TB (g/g) =	32
	AUL 20 g/cm ² (g/g) =	30	AUL 20 g/cm ² (g/g) =	30
	AUL 60 g/cm ² (g/g) =	18	AUL 60 g/cm ² (g/g) =	10
	Keittosuola-	Polymeerin imemä NaCl-liuosmäärä (g/g)		
	liuosta			
	vanutukossa			
	(g)			
10	7,5	14,0	10,0	
	15,0	20,5	13,1	
	22,5	25,0	17,6	
	30,0	28,9	20,3	

15 Taulukko 6

	Aika (min)	2	3	5	10	15
20	Esimerkin 7 mukainen polymeeri	200	410	520	820	825
	FAVOR SAB 800 ¹⁾	195	240	250	260	260

¹⁾ Valmistaja Chem. Fab. Stockhausen GmbH, Krefeld

Patenttivaatimukset

1. Jauhemainen, silloitettu, vedellisiä tai seroosisia nesteitä ja verta imevä polymeeri, joka käsittää

5 a) 55 - 99,9 paino-% polymeroituina tyydyttymättömiä, polymeroituvia, happoryhmiä sisältäviä monomeerejä, joista vähintään 25 mooli-% on neutraloidussa muodossa,

b) 0 - 40 paino-% polymeroituina tyydyttymättömiä, kohdan a) yhdisteiden kanssa kopolymeroituvia monomeerejä,

10 c) 0,1 - 5,0 paino-% silloitusainetta,

d) 0 - 30 paino-% vesiliukoista polymeeriä,

jolloin painomäärät kohdissa a) - d) on laskettu vedettömistä polymeereistä, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan 100 osaa hiukkasmuotoisia polymeerejä ja enintään 15 10 osaa vähintään 10-prosenttista fosforihappoa vesiliuoksen muodossa, ja

a) 0,05 - 0,3 osaa yhdistettä, joka pystyy reagoimaan vähintään kahden karboksyyli ryhmän kanssa ja jonka molekyylissä ei ole alkalisuolan muodostavaa ryhmää, ja/ 20 tai

b) 0,05 - 1 osaa yhdistettä, joka pystyy reagoimaan vähintään kahden karboksyyli ryhmän kanssa ja jonka molekyylissä on alkalisuolan muodostava ryhmä, ja kuumennetaan 150 - 250 °C:seen.

25 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että sen

a) retentio on 27 - 34 g 0,9-prosenttista natriumkloridiliuosta per gramma polymeeriä,

30 b) 0,9-prosenttisen keittosuolaliuoksen otto paineessa 40 g/cm² on yli 15 g, edullisesti yli 18 g per gramma polymeeriä,

c) 0,9-prosenttisen keittosuolaliuoksen otto paineessa 60 g/cm² on yli 12 g, edullisesti yli 15 g per gramma polymeeriä,

d) turpoamispaine on yli 400 g, edullisesti yli 600 g.

3. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 2 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että se happoryhmiä sisältävänä monomeerinä käsittää akryylihapon, metakryylihapon ja/tai 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihapon.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että happopitoisia ryhmiä sisältävistä monomeereistä on vähintään 50 mooli-% neutraloitu.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että se ainoana happoryhmiä sisältävänä monomeerinä käsittää akryylihapon, josta 50 - 80 mooli-% on neutralotu.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoisia polymeerejä käytetään konsentraationa 1 - 5 paino-%.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoisina polymeereinä käytetään tärkkelystä ja/tai polyvinyylialkoholia.

8. Menetelmä jauhemaisen, silloitetun, vedellisiä ja seroosisia nesteitä ja verta imevän polymeerin valmistamiseksi, joka käsittää

a) 55 - 99,9 paino-% polymeroituina tyydyttymättömiä, polymeroituvia, happoryhmiä sisältäviä monomeerejä, joista vähintään 25 mooli-% on neutraloidussa muodossa,

b) 0 - 40 paino-% polymeroituina tyydyttymättömiä, kohdan a) yhdisteiden kanssa kopolymeroituvia monomeerejä,

c) 0,1 - 5,0 paino-% silloitusainetta,

d) 0 - 30 paino-% vesiliukoista polymeeriä, jolloin painomäärät kohdissa a) - d) on laskettu vedettömistä polymeereistä, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan 100 osaa hiukkasmuotoista polymeeriä ja enintään 10

osaa vähintään 10-prosenttista fosforihappoa liuoksen muodossa, ja

5 a) 0,05 - 0,3 osaa yhdistettä, joka pystyy reagoimaan vähintään kahden karboksyyli ryhmän kanssa ja jonka molekyylissä ei ole alkalisuolan muodostavaa ryhmää, ja/tai

10 b) 0,05 - 1 osaa yhdistettä, joka pystyy reagoimaan vähintään kahden karboksyyli ryhmän kanssa ja jonka molekyylissä on alkalisuolan muodostava ryhmä, ja kuumentetaan 150 - 250 °C:seen.

9. Polymeerien käyttö tekstiilirakenteissa kehonnesteiden vastaanottamiseksi kohotetun kuormituksen alaisina, t u n n e t t u siitä, että

15 a) retentio on 27 - 34 g 0,9-prosenttista natriumkloridiliuosta per gramma polymeeriä,

b) 0,9-prosenttisen keittosuolaliuoksen otto paineessa 40 g/cm² on yli 15 g, edullisesti yli 18 g per gramma polymeeriä,

20 c) 0,9-prosenttisen keittosuolaliuoksen otto paineessa 60 g/cm² on yli 12 g, edullisesti yli 15 g per gramma polymeeriä,

d) turpoamispaine on yli 400 g, edullisesti yli 600 g.

25 10. Patenttivaatimuksen 9 mukaisten polymeerien käyttö rakenteissa, jotka muodostuvat hydrofiilisistä kuiduista ja 2 - 80 paino-%:sta polymeeriä kokonaispainosta laskettuna.