

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 961379 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **961379**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C08F 8/00

C08F220/02

A61L 15/22

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **21.09.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.03.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **26.03.1996**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **21.09.1994** **PCT/EP1994/003153**
Internationell ansökan - International
application

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

29.09.1993 DE 4333056

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

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

2 • Hartan, Hans-Georg, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

**Jauhemaisia, vettä sisältäviä nesteitä absorboivia polymeerejä, menete lmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö
absorptioaineina**

**Pulveraktiga polymerer som absorberar vattenhaltiga vätskor för framställning av dem och användning av dem som
absorptionsmedel**

Jauhemaisia, vettä sisältäviä nesteitä absorboivia polymeerejä, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö absorptioaineina

5 Keksintö koskee jauhemaisia, verkkoutuneita vettä ja vettä sisältäviä nesteitä absorboivia, superabsorbereiksi kutsuttuja polymeerejä, joilla on parantuneet turpoamisominaisuudet ja parantunut pidätyskyky vettä sisältäville nesteille, menetelmää näiden polymeerien valmistamiseksi sekä niiden käyttöä absorboivissa saniteettituotteissa ja teknisillä alueilla.

10 Superabsorberit ovat veteen liukenemattomia, verkkoutuneita polymeerejä, jotka pystyvät turpoamalla ja muodostamalla hydrogeelejä sitomaan suuria määriä kehon nesteitä kuten virtsaa tai verta tai muita vettä sisältäviä nesteitä ja pidättämään absorboitua nestemäärää tietyssä paineessa. Näiden tyyppillisten absorptio-ominaisuuksien vuoksi polymeereillä on käyttöä pääasiassa saniteettituotteissa, esimerkiksi vauvanvaipoissa ja terveyssiteissä.

20 Nykyisin kaupallisesti saatavien superabsorbereiden tapauksessa kyseessä ovat verkkoutetut polyakryylihapot tai verkkoutuneet tärkkelys-akryylihappo-oksaspolymeraatit, jotka on osittain neutraloitu natron- tai kalilipeälä (natrium- tai kaliumhydroksidilla). Jauhemaisten superabsorbereiden valmistus tapahtuu periaatteessa kahdella menetelmällä.

30 Ensimmäisen menetelmän mukaan osittain neutraloitu akryylihappo muutetaan vesiliuoksessa monifunktionaalisen verkkouttajan läsnä ollessa radikaalisen polymeroinnin avulla geeliksi, joka sitten hienonnetaan, kuivataan, jauhetaan ja seulotaan haluttuun hiukkaskokoon. Liuospolymeerointi voidaan toteuttaa keskeytymättömästi tai ei-jatkuvasti. Patenttikirjallisuus esittää laajan kirjon vaihtelu mahdollisuuksia pitoisuussuhteiden, lämpötilojen, verkkouttajien ja initiaattoreiden laadun ja määrän suhteen.

Tyypillisiä menetelmiä on kuvattu esimerkiksi US-patenttihakemuksessa 4 286 082, DE-patenttihakemuksessa 2 706 135 ja US-patenttihakemuksessa 4 076 663.

Toiseen menetelmään kuuluu käänteinen suspensio- ja emulsiopolymerointimenetelmä. Näissä menetelmissä vettä sisältävä, osittain neutraloitu akryylihappoliuos dispergoidaan suojakolloidien tai emulgaattoreiden avulla hydrofobiseen, orgaaniseen liuottimeen ja polymerointi käynnistetään radikaali-initiaattoreiden avulla. Polymeroinnin päätyttyä vesi poistetaan reaktioseoksesta atseotrooppisesti, polymeerituote erotetaan suodattamalla ja kuivataan. Verkkoutusreaktio voi tapahtua polymeroimalla monomeeriliuokseen liuotettu polyfunktionaalinen verkkouttaja ja/tai käyttämällä sopivien verkkouttajien reaktiota polymeerin funktionaalisten ryhmien kanssa jonkin valmistusvaiheen aikana. Menetelmän periaatetta on kuvattu esimerkiksi US-patenttihakemuksessa 4 340 706, DE-patenttihakemuksessa 3 713 601 ja DE-patenttihakemuksessa 2 840 010.

Kun superabsorbereita kehitettäessä ensin etusijalla oli vain erittäin hyvä turpoamiskyky absorberin ollessa kosketuksessa nesteen kanssa, mitä kutsutaan myös vapaaksi turpoamiskapasiteetiksi, myöhemmin on käynyt ilmi, että kyse ei ole vain absorboidun nesteen määrästä, vaan myös turvonneen geelin lujuudesta. Toisaalta absorptiokyvyllä, jota kutsutaan myös turpoamiskyvyksi tai vapaaksi turpoamiskapasiteetiksi, ja toisaalta geelin lujuudella on kuitenkin vastakkaisia ominaisuuksia, kuten US-patenttijulkaisussa 3 247 171 ja US-patenttijulkaisussa 32 649 on tunnettua. Se tarkoittaa sitä, että erittäin suuren absorptiokyvyn omaavilla polymeereillä on vain vähäinen turvonneen geelin lujuus, jolloin seurauksena on se, että geeli käytetyssä paineessa, kehon painon kuormittaessa voi muuttua muodottomaksi, ja samanaikaisesti nesteen lisäjakautuminen ja nesteen sidonta estyvät. Julkaisun US Re 32 649 mukaan sellaisten superabsorbereiden ominaisuuksilla tu-

lee olla vaipparakenteessa tietty suhde, jotta saavutetaan nesteen sidontakyky, nesteen kuljetuskyky ja vaipan kuivuus ihoa vasten. Tämä ei merkitse vain sitä, että polymeeri, sen jälkeen kun se ensin on voinut turvota vapaasti, voi pidättää nestettä paineen myöhemmin vaikuttaessa, vaan myös sitä, että nesteet sitoutuvat myös samanaikaisesti eli nesteen absorboitumisen aikana vallitsevaa painetta vastaan, kuten käytännön tilanteissa tapahtuu, kun henkilö istuu tai makaa saniteettituotteen päällä tai kun esimerkiksi jalan liikuttamisen vuoksi leikkausvoimat vaikuttavat. Tätä erityistä absorptio-ominaisuutta kutsutaan esimerkiksi EP-hakemusjulkaisussa 0 339 461 mukaan absorptioksi paineen alaisena (AUL).

Sellaisten superabsorboivien polymeerien valmistamiseksi, joilla on vaadittava ominaisuusyhdistelmä eli suuri pidätyskapasiteetti, suuri geelinlujuus ja suuri absorptio paineen alaisena, on, kuten tunnettua, tarpeellista käsitellä jauhemaaiset polymeerit jälkikäteen.

EP-hakemusjulkaisussa 00 830 111, DE-hakemusjulkaisussa 3 314 019 ja DE-julkaisussa 35 236 171 kuvataan polymeerien pintaa verkkouttavaa käsittelyä yhdisteillä, jotka sisältävät vähintään kaksi funktionaalista karboksyyliryhmien kanssa reagoivaa ryhmää, jolloin mainitaan erityisesti polyolit.

Julkaisun DE 4 020 780 C1 mukaan superabsorboivan polymeerin parantunut turpoavuus paineen alaisena saavutetaan lämmittämällä polymeerijauhetta sellaisen alkyleenikarbonaatin kanssa, joka levitetään mahdollisesti vedellä ja/tai alkoholilla laimennettuna.

Käyttämällä vedessä turpoavien jauhemaisten polymeerien jälkikäsittelyä yhdisteillä, jotka voivat reagoida useamman kuin yhden polymeerin funktionaalisen ryhmän kanssa, seurauksena on väistämättä samanaikaisesti turpoamiskapasiteetin laskeminen. Turpoamiskapasiteetin vähentyminen jälkikäsittelyn vaikutuksesta on EP-hakemusjulkai-

sussa O 089 022 B1 ja EP-hakemusjulkaisu O 450 923 tietojen mukaan erityisen runsasta, jos jälkikäsitteilyaineen määrä valitaan liian suureksi.

5 Turpoamiskapasiteetin tai pidätyskyvyn väheneminen tapahtuu sen mukaan väistämättä, koska jälkikäsitteily aiheuttaa vedessä turpoavien polymeerihiukkasten lisäverk-
koutumista.

10 DE-hakemusjulkaisussa 4 020 780 C1, EP-hakemusjulkaisussa O 450 924 ja EP-hakemusjulkaisussa O 339 461 esitetyn tekniikan tason mukaan vedessä turpoavien, hiukkas-
maisten polymeerien jälkikäsitteilyn avulla saadaan ja käytetään vedessä turpoavia hartseja, joilla on parantunut
turpoavuus painekuormituksen alaisena, joiden pidätyskyky
15 vähenee verkkoutumistiheyden kasvaessa ja painekuormituksen lisääntyessä, esimerkiksi arvosta 20 g/cm² arvoon
60 g/cm² muutos on 26 g/g - 8 g/g. Seikka on esitetty yhteen-
vetona taulukossa 1 ottamalla huomioon päällystetiheys.

20 Lisääntyvään suuntaukseen ymmärrettävistä esteettisistä syistä ja taloudelliselta ja ympäristönäkökannalta muovata saniteettituotteet yhä pienemmiksi ja ohuemmiksi
voidaan vastata ennen kaikkea siten, että esimerkiksi suuritilavuuksista huokoisen aineen osuutta vaiפוissa vähennetään ja samanaikaisesti kohotetaan superabsorberin
osuutta. Tällöin superabsorberin täytyy ottaa sellaisia
25 lisätehtäviä nesteen sitomisen ja kuljetuksen kannalta, jotka aiemmin täytti huokoinen aine.

Taulukko 1

	Käsittelyaine		Teepussi pi- dätyskyky	Absorptio paineen alaisena				
	Laji	Määrä		0	14	20	40	60 g/cm ²
			g/g					
DE 40 20 780				Päälystystiheys: 31,6 mg/cm ²				
Jauhe A	-	-	45 ¹⁾			6 ²⁾		
Esim. 9	EC ⁴⁾	0,5	43			28		
10	EC	1,0	41			32		
11	EC	1,5	40			34		
12	EC	2,0	37			34		
13	EC	2,5	32			32		
Päälystystiheys: 5,2 mg/cm ²								
EP A 04 50 924								
Jauhe A1	-	-	54 ²⁾			10 ³⁾		
Esim. 1	GL ⁵⁾	0,75	42			25		
Jauhe A2	-	-	62			9,5		
Esim. 3	GL	1,0	43			29		
Päälystystiheys: 31,6 mg/cm ²								
EP A 03 39 461								
Taul. B esim. 1	ei tietoja			42		26 ³⁾	13	8

1) Lingottu 30 min

0,9-% NaCl

2) 60 min

0,9-% NaCl

3) 30 min

synt. virtsa-aine

1 psi = 6,895·10³ Pa

4) Etyleenikarbonaatti

5) Glyseroli

Nykyisten superabsorbereiden käyttöön vaipoissa määränä 40 - 60 massa-% superabsorberia liittyy kuitenkin huomattavia haittoja, jotka rajoittavat voimakkaasti kaupallisesti saatavien tuotteiden käyttöä. Syynä tähän on pidettävä tunnettua "gel blocking" -ilmiötä, joka aiheutuu koaguloituneesta geelistä, ja siihen liittyvää absorp-
 5 tionopeuden ja -määrän vähenemistä, erityisesti kohonneen painekuormituksen yhteydessä. Sen vuoksi oli olemassa tehtävä saada käyttöön polymeraatteja, joilla on superaborbe-
 10 reina käytettynä vaipparakenteissa tai muiden teknisten sovellusten yhteydessä, joissa on kohonneet polymeraattiosuudet, suuri turpoamiskapasiteetti paineella kuormitettuna pinta- ja tilavuuspäällysteen ollessa lisääntynyt.

Nyt keksittiin, että vedessä turpoavia polymeerejä, joilla on suuri pidätyskyky, kohonnut turpoamiskapasiteetti kuormitusten ollessa yli 20 g/cm² sekä myös suuri turpoamiskapasiteetti kuormituksen alaisena päällystetiheyden ollessa suuri, saadaan, kun jauhemaisia, veteen liukene-
 15 mattomia, verkkoutuneita, vettä tai heraa sisältäviä nesteitä kuten verta absorboivia polymeerejä, jotka muodostuvat

a) 55 - 99,9 massaprosentista polymeroituja tyydyttymättömiä, polymeroituvia happoryhmiä sisältäviä monomeerejä, jotka ovat vähintään 25-mooliprosenttisesti neutra-
 25 loitu,

b) 0 - 40 massaprosentista polymeroituja tyydyttymättömiä, komponentin a) kanssa kopolymeroituvia monomeerejä,

c) 0,1 - 5,0 massaprosentista verkkoutusainetta,
 30 d) 0 - 30 massaprosentista vesiliukoista polymeeriä,

jolloin massan määrät a) - d) on esitetty vedettömän polymeerin suhteen, on käsitelty yhdellä polymeerin vähintään kahden funktionaalisen ryhmän, edullisesti happoryhmän, kanssa reaktiokykyisellä yhdisteellä lämpötilas-
 35

sa 150 - 250 °C pintaa verkkouttavasti, ja vielä kerran 0,1 - 5 massaprosentilla yhtä, polymeerin vähintään kahden funktionaalisen ryhmän kanssa reaktiokykyistä yhdistettä, niin että mukana on 0,1 - 5 massa-% vettä, lämpötiloissa

5 150 - 250 °C pintaa verkkouttavasti. Polymeerien happoryh-
mät ovat edullisesti karboksyyli-ryhmiä.

Niitä havaintoja vastaan, että verkkoutumistiheyden kasvaessa esiintyy absorptio-ominaisuuksien huononemista, keksinnön mukaisen menettelytavan avulla toistamalla pin-
10 taa verkkouttava käsittely saadaan polymeraatteja, joilla on yllättävästi sekä parantunut turpoavuus kohonneen painekuormituksen yhteydessä että kohonneen pintapääallysteen yhteydessä.

Keksinnön mukaisesti käytettävä vettä absorboiva
15 polymeraatti saadaan polymeroimalla 55 - 99,9 massa-% monomeeriä, joka sisältää happoryhmiä, esimerkiksi akryylihaposta, metakryylihaposta, 2-akryyliamido-2-metyylipro-
paanisulfonihaposta tai näiden monomeerien seoksista; monomeerien happoryhmät on neutraloitu vähintään 25-mooli-
20 prosenttisesti ja ne ovat esimerkiksi natrium-, kalium- tai ammoniumsuoloina. Edullisesti neutraloitumisaste on vähintään 50 mol-%. Erityisen edullinen on polymeraatti, joka on muodostunut verkkoutuneesta akryylihaposta tai me-
takryylihaposta, joka on neutraloitu 50 - 80-mooliprosent-
25 tisesti.

Muina monomeereinä vettä absorboivien polymeraattien valmistukseen voidaan käyttää 0 - 40 massa-% akryyli-
amidia, metakryyliamidia, hydroksietyyliakrylaattia, dime-
tyyliaminoalkyyli(met)akrylaattia, dimetyyliaminopropyli-
30 akryyliamidia tai akryyliamidopropyylitrimetyyliammonium-
kloridia. Suuremmat osuudet kuin 40 % näitä monomeerejä huonontavat polymeraattien turpoavuutta.

Verkkouttajina voidaan käyttää kaikkia yhdisteitä, joissa on vähintään kaksi etyleenisesti tyydyttymätöntä
35 kaksoissidosta tai yksi etyleenisesti tyydyttymätön kak-

soissidos ja yksi happoryhmien suhteen reaktiivinen funktionaalinen ryhmä. Esimerkkeinä mainittakoon: polyolien akrylaatit ja metakrylaatit kuten butaanidiolidiakrylaatti, heksaanidiolidimetakrylaatti, polyglykolidiakrylaatti, trimetylolipropaanitriakrylaatti tai allyyliakrylaatti, diallyyliakryyliamidi, triallyyliamiini, diallyylieetteri, metyleenibisakryyliamidi tai N-metyloliakryyliamidi.

Vesiliukoisina polymeereinä vettä absorboivassa polymeraattissa voi olla 0 - 30 massa-% osittain tai kokonaan saippuoitua polyvinyylialkoholia, polyvinyylipyrrolidonia, tärkkelystä tai tärkkelysjohdoksia, polyglykoleja tai polyakryylihappoja. Näiden polymeerien moolimassa ei ole kriittinen, niin kauan kuin ne ovat vesiliukoisia. Edullisia vesiliukoisia polymeerejä ovat tärkkelys, polyvinyylialkoholi tai näiden polymeerien seokset. Sellaisten vesiliukoisten polymeerien edullinen pitoisuus vettä absorboivassa polymeraattissa on 1 - 5 massa-%, erityisesti jos tärkkelys ja/tai polyvinyylialkoholi ovat liukoisina polymeereinä. Vesiliukoiset polymeerit voivat olla oksastuspolymeereinä happoryhmiä sisältävien polymeerien kanssa.

Sellaisten polymeraattien lisäksi, joita on saatu osittain neutraloidun akryylihapon verkkouttavan polymeeroinnin avulla, käytetään edullisesti sellaisia, jotka sisältävät lisäksi osuuksia oksaspolymeroitua tärkkelystä tai polyvinyylialkoholia.

Käytetyn absorberipolymeraatin hiukkasmuodon suhteen ei ole mitään erityisvaatimuksia. Polymeeri voi olla pallomaisina hiukkasina, joita on saatu käänteisen suspensiopolymeeroinnin avulla, tai epäsäännöllisen muotoisina hiukkasina, joita saadaan liuospolymeeroinnista geelimassan kuivauksen ja hienonnuksen avulla. Hiukkaskoko on tavallisesti 20 - 2 000 µm, edullisesti 50 - 850 µm.

Yhdisteen moninkertaisesti funktionaalisten ryhmien reaktiossa jauhemaisen polymeerin kanssa pintaa verkkouttavan käsittelyn toteuttamiseksi välttämätön lämpökäsitt-

ly toteutetaan lämpötiloissa 150 - 250 °C, edullisesti 170 - 200 °C. Sopiva lämpötila riippuu käsittelyaineen laadusta ja reaktiokomponenttien viipymääjasta valituissa reaktio-olosuhteissa.

5 Esimerkiksi lämpökäsittelyä suoritetaan lämpötilassa noin 150 °C useiden tuntien ajan, kun taas lämpötilassa 250 °C riittää muutama minuutti - esimerkiksi 0,5 - 5 minuuttia - haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Pintaa verkkouttava käsittely voidaan toteuttaa tavallissa 10 sissa kuivureissa tai uuneissa, esimerkiksi pyörivissä putkiuuneissa, siipikuivureissa, lautaskuivureissa tai infrapunakuivureissa.

 Keksinnön mukaisesti uudelleen suoritettava pintaa verkkouttava käsittely voidaan tällöin toteuttaa samoissa 15 olosuhteissa kuin ensimmäinen pinnan verkkoutus tai muutetuissa olosuhteissa.

 Vähintään kaksifunktionaalisina, happoryhmien kanssa reaktiokykyisinä yhdisteinä voidaan sen mukaan käyttää ensimmäiseen pintaa verkkouttavaan käsittelyyn ja keksinnön mukaiseen toistettuun käsittelyyn samoja tai erilaisia 20 yhdisteitä. Sellaisina reaktiokykyisinä, pintaa verkkouttavina yhdisteinä käytetään polyoleja, polyamiineja, alkyleenikarbonaatteja yksin tai keskinäisinä seoksina, jolloin etyleenikarbonaatti, glyseroli, dimetyylipropionihappo, 25 polyetyleeniglykoli ja trietanoliamiini ovat edullisia. Pinnan verkkoutukseen käytettyjä yhdisteitä voidaan käyttää vesiliuoksina.

 Keksinnön mukaisilla aineilla on se ominaisuus, että ne absorboivat nopeasti suuria määriä kuukautisvuotoa, virtsaa tai muita kehon nesteitä ja ne ovat sen vuoksi 30 sopivia käytettäväksi vaipoissa, terveyssiteissä ja inkontinenssituotteissa tai haavanpeitetarvikkeissa.

 Keksinnön mukaisia, kahdesti jälkikäsiteltäviä polymeerejä käytetään absorberituotteissa mitä erilaisimpiin 35 käyttötarkoituksiin, esimerkiksi sekoittamalla paperin,

huokoisen massan tai synteettisten kuitujen kanssa tai jakamalla aine paperista, huokoisesta massasta tai non-woven -tekstiileistä olevien substraattien väliin tai muotoilemalla kantaja-aineissa rainaksi.

5 Keksinnön mukaisten polymeraattien absorptiokyky ja
absorptionopeus samanaikaisesti vaikuttavan painekuormi-
tuksen alaisena on parantunut hyvin selvästi lähtötuottei-
siin verrattuna. Koska keksinnön mukaiset aineet pidättä-
vät absorboituja nesteitä myös paineessa, aineet ovat eri-
10 tyisen käyttöystävällisiä. Ne ovat erityisen sopivia käy-
tettäväksi suurempina pitoisuuksina - hydrofiilisen kuitu-
materiaalin kuten esimerkiksi huokoisen massan suhteen -
kuin tähän asti on ollut mahdollista, eli kun huokoisen
massan osuus on vähentynyt, ja niillä on erinomaiset
15 absorptio-ominaisuudet rakenteissa, jotka sisältävät 98 -
20 massa-% hydrofiilisiä kuituja ja 2 - 80 massa-%, edul-
lisesti 15 - 70 massa-% ja erityisen edullisesti 25 - 60
massa-% absorberihartsia.

 Kuvatuilla menetelmillä saaduilla superabsorbereil-
20 la on yllättävästi selvästi parantunut nesteen absorptio
paineen alaisena ja samanaikaisesti suuri geelin lujuus ja
suuri pidätyskyky, jolloin saavutetaan erityisesti hyvin
nesteen sitomisen suuri alkunopeus paineen alaisena, niin
että 80 % kokonaiskapasiteetista saavutetaan jo 15 minuut-
25 tin kuluttua.

 Keksinnön mukaisilla polymeereillä on pidätysar-
voilla yli 34 g/g turpoamiskapasiteetti yli 22 g/g 0,9-
prosenttiselle NaCl-liuokselle kuormituksen ollessa
40 g/cm². Kuormituksen ollessa 60 g/cm² sidotaan yli 18 g/g
30 0,9-prosenttista NaCl-liuosta.

 Erityisen selviksi erot tulevat tekniikan tason mu-
kaisiin polymeereihin verrattuina. Kaksinkertaistettaessa
pintapäällystys ja käytettäessä kuormitusta 40 g/cm² EP-
hakemusjulkaisussa 0 339 461 kuvatuilla polymeereillä tur-
35 poamiskapasiteetti on 9 g 0,9-prosenttista NaCl-liuosta

grammaa kohti, kun taas keksinnön mukaiset polymeerit sitovat yli 18 g/g.

Käytäntöä simuloivassa kokeessa polymeerien imukyvyn määrittämiseksi paineen alaisena keksinnön mukaisilla superabsorbereilla on parantunut imukyky kohotetun kuormituksen yhteydessä.

Keksinnön mukaisilla polymeereillä on suuremman turpoamiskapasiteetin ja pidätyskyvyn yhteydessä selvästi korkeampi turpoamispaine kuin tunnetuilla superabsorbereilla.

Keksinnön mukaiset polymeraatit sopivat lisäksi -käytettäväiksi absorptioaineina vedelle ja vettä sisältäville nesteille virtaa ja valoa johtavissa kaapeleissa, komponenteiksi pakkausaineisiin sekä maanparannusaineiksi ja keinotekoiseksi maaksi kasvinviljelyssä.

Testimenetelmiä

Vettä absorboivien polymeraattien luonnehtimiseksi mitattiin pidätyskyky (TB), absorptio paineen alaisena (AUL) 0,9-prosenttisella NaCl-liuokselle sekä turpoamispaine.

a) Pidätyskyky määritetään teepussimenetelmän mukaan ja ilmoitetaan keskiarvona kolmesta mittauksesta. Noin 200 mg polymeraattia suljetaan teepussiin ja upotetaan 20 minuutiksi 0,9-prosenttiseen NaCl-liuokseen. Sen jälkeen teepussia sentrifugoidaan sentrifugissa (halkaisija 23 cm, 1 400 kierrosta/min) 5 min ajan ja punnitaan. Teepussia, jossa ei ole vettä absorboivaa polymeraattia, voidaan käyttää sokeakokeen arvona:

$$\text{Pidätyskyky} = \frac{\text{Punnitustulos lopussa} - \text{sokeakoe}}{\text{Punnitustulos alussa}} \text{ g/g}$$

b) 0,9-prosenttisen NaCl-liuoksen absorptio paineen alaisena (paine kuormitus: 20, 40, 60 g/cm²) määritetään EP-

hakemusjulkaisussa 0 339 461, s. 7, kuvatun menetelmän mukaan:

Seulapohjaiseen sylinteriin laitetaan punnittu määrä superabsorberia ja jauhetta kuormitetaan männällä, jolla saadaan aikaan paine 20, 40 tai 60 g/cm². Sitten sylinteri laitetaan Demand-Absorbency-Tester -laitteeseen (DAT), jossa superabsorberin annetaan imeä tunnin ajan 0,9-prosenttista NaCl-liuosta. Tämä koe toistetaan punnitsemalla kaksi tai kolme kertaa superabsorberia paineessa 40 g/cm².

c) Turpoamispaineen määrittäminen tapahtuu laitteella Stevens L.F.R.A. Texture Analyzer, C. Stevens & Son Ltd, Laboratory Division, St. Albans AL1 1 Ex Hertfordshire, Englanti.

Laitteeseen kuuluvan sylinterimäisen lasisen mittakappaleen korkeus on 3,5 cm ja halkaisija 2,5 cm. Sylinterin ympyrän pinta-ala on 4,91 cm².

Asiaan kuuluvaan mittasyylinteriin, jonka halkaisija on 2,7 cm, punnitaan 0,500 g superabsorberin fraktiota 20 - 50 mesh ja sekoitetaan 10 ml:n kanssa 0,9-prosenttista NaCl-liuosta. Sen jälkeen mittasyylinteri nostetaan nostohissin avulla niin korkealle, että sylinterin mittakappaleen alareunan asema on mittasyylinterissä olevan näytteen pinnasta 12 mm. Geelin turpoamisen vaikutuksesta mittasyylinteri painuu ylös kaksitie-voimanmittauskennoa vasten, ja tulos osoitetaan laitteessa grammoina.

d) Polymeerien imukyvyyn määrittämiseksi matriisista pyöreä huokoisesta massasta oleva tyynty, jonka halkaisija on 6 cm ja massa 2 g ja joka on petrimaljassa, kastellaan erilaisilla määrillä 0,9-prosenttista NaCl-liuosta. Pleksilasisyylinteriin, jonka sisähalkaisija on 25,8 mm ja jonka pohjassa on seulakudos (seulakoko 36 µm), punnitaan 0,20 g polymeeriä ja kuormitetaan 106 g painavalla männällä, jonka halkaisija on 25 mm. Sylinteriryhmä (sylinteri, polymeeri ja mäntä) punnitaan (A) ja asetetaan kostutetun

tyynyn keskelle. Tunnin kuluttua sylinteriryhmä punnitaan uudelleen (B).

$$5 \quad \text{Imukyky} = \frac{B - A}{0,20} \cdot \text{g/g}$$

Esimerkkejä

Vertailupolymeeri A

10 Liuospolymeroinnin avulla saatu, triallyyliamiinilla verkkoutettu polyakryylihappo, joka oli 70-mooliprosenttisesti neutraloituna natriumsuolana, seulottiin kuivauksen ja jauhamisen jälkeen hiukkaskokoon 90 - 850 µm ja jälkikäsiteltiin DE-hakemusjulkaisun 40 20 780 mukaan 1
15 massa-%:lla 50-prosenttista etyleenikarbonaattiliuosta. Tunnusluvut on koottu taulukoihin 2 ja 3.

Taulukko 2

20 Pidätys- kyky (g/g)	Absorptio paineen alaisena (AVL)			Turpoa- mispaine (g)
	20 g/cm ²	40 g/cm ²	60 g/cm ²	
39,5	28,0	16,0	9,5	440

Taulukko 3

25 Absorption riippuvuus pinnan päällysteestä

30	Pinnan päällyste (mg/cm ²)	31,6	63,2	94,7
	Absorptio paineen alaisena (AVL) (g/g) 40 (g/cm ²)	16,0	8,2	6,0

Esimerkki 1

Vertailupolymeeria A johdetaan keskeytymättömästi nopeudella 1000 kg/tunti siipisekoittimeen ja sekoitetaan
35 1 massa-%:n kanssa 50-prosenttista etyleenikarbonaattili-

uosta. Käsittelyliuos levitetään hienojakoisena kaksoissuuttimen avulla sekoittimeen.

Lämpökäsittelyä varten seosta annostellaan keskeytymättömästi 90 kg tunnissa kuivuriin, jossa on pyöriviä, kiekkomaisia sekoituselementtejä ja joka on kuumennettu höyryllä lämpötilaan 185 °C. Sen jälkeen seos jäähdytetään leijupedissä ilmassa. Saadun polymeerin tunnusluvut on koottu taulukoihin 4 ja 5.

Taulukko 4

Pidätys- kyky (g/g)	Absorptio paineen alaisena (AUL)			Turpoa- mispaine (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
35,5	33,0	25,0	20,5	770

Taulukko 5

Absorption riippuvuus pinnan päällysteestä

Pinnan päällyste (mg/cm ²)	31,6	63,2	94,7
Absorptio paineen alaisena (AUL) (g/g) 40 (g/cm ²)	25,0	20,5	16

Esimerkki 2

1 000 kg vertailupolymeeriä A sekoitetaan kuten esimerkissä 1 keskeytymättömästi kaksoissuuttimen avulla liuoksen kanssa, joka sisältää 2 kg glyserolia, 10 kg vettä ja 12 kg etanolia, ja laitetaan siiloon välivarastoon.

80 kg pintaa verkkouttavasti käsiteltyä polymeerijauhetta annostellaan jatkuvasti keskeytymättömästi höyryllä lämpötilaan 180 °C kuumennettuun, sirppimäisiin sekoituselementein varustettuun siipikuivuriin ja jäähdytetään keskimääräisen n. 30 min:n viipymäajan kuluttua jäähdytetyssä syöttöruuvissa. Jauhemaisten polymeerien koetiedot on lueteltu taulukoissa 6, 7 ja 8.

Taulukko 6

Pidätys- kyky (g/g)	Absorptio paineen alaisena (AUL)			Turpoa- mispaine (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
36,5	32	24	19	680

Taulukko 7

Absorptio paineen alaisena pinnan päällysteen funktiona

Pinnan päällyste (mg/cm ²)	31,6	63,2	94,7
Absorptio paineen alaisena (AUL) (g/g) 40 (g/cm ²)	24,5	21	15

Taulukko 8

Imukyvyn määrittäminen paineen alaisena matriisista

	Esimerkin 2 mu- kainen polymeeri	Vertailupolymeeri A
Keittosuolaliu- osta tyynyssä (g)	Polymeerin imemä määrä keittosuola- liuosta (g/g)	
30	29,0	23,0
21	24,5	16,0
15	21,0	10,5
9	15,0	10,0

Vertailupolymeeri B

Liuospolymeroinnilla polyvinyylialkoholin (3 massa-%) (akryylihapon suhteen) läsnä ollessa saatua, trimetyylipropaanitriakrylaatilla verkkoutettua polyakryylihappoa, joka oli 70-mooliprosenttisesti natriumsuolaksi neutraloituna, seulottiin kuivauksen ja jauhatuksen jälkeen hiukkaskokoon 120 - 500 µm.

1 massa-%:lla 50-prosenttista etyleenikarbonaatin vesiliuosta päällystetyn polymeerijauheen jälkikäsitteily tapahtuu pyörivässä putkiuunissa DE-hakemusjulkaisun

4 020 780 mukaan. Saadun jauhemaisen polymeerin koetiedot on koottu taulukkoon 9.

Taulukko 9

Pidätys- kyky (g/g)	Absorptio paineen alaisena (AUL)			Turpoa- mispaine (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
42	27	12,5	9,0	380

Esimerkki 3

Vertailupolymeeri B sekoitetaan nopeasti pyörivään sekoittimeen pisaroittain 2-massaprosenttisen liuoksen kanssa, joka koostui 5 osasta polyetyleeniglykoli 300:a, 10 osasta vettä ja 5 osasta etanolia, ja sen jälkeen lämmitettiin lämpötilaan 180 °C esikuumennetussa pyörivässä putkiuunissa, jossa on haihdutushöyryn poisto, 60 min. Jäähdytyksen ja 0,6 %:n liikakärkeuden seulonnan jälkeen jauhemaisella polymeerillä on seuraavat tunnusluvut:

Taulukko 10

Pidätys- kyky (g/g)	Absorptio paineen alaisena (AUL)			Turpoa- mispaine (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
36	30,5	22	18	650

Patenttivaatimukset

1. Jauhemainen liukenematon, vedessä turpoava, verkkoutunut, vettä, vettä tai heraa sisältäviä nesteitä
5 absorboiva polymeraatti, joka koostuu
- a) 55 - 99,9 massaprosentista polymeroituja tyydyttymättömiä, polymeroituvia, happoryhmiä sisältäviä monomeerejä, jotka on vähintään 25-mooliprosenttisesti neutra-
loitu,
- 10 b) 0 - 40 massaprosentista polymeroituja tyydyttymättömiä, komponentin a) kanssa kopolymeroituvia monomeerejä,
- c) 0,1 - 5,0 massaprosentista verkkoutusainetta,
- d) 0 - 30 massaprosentista vesiliukoista polymeeriä,
- 15 jolloin massan määrät a) - d) on esitetty vedettömän polymeerin suhteen, ja polymeraattijauhe on kuumennettu vähintään yhden kaksifunktionaalisen, happoryhmien kanssa reaktiokykyisen yhdisteen kanssa lämpötilaan 150 -
20 250 °C pinnan verkkoutuessa, t u n n e t t u siitä, että polymeraattijauheelle suoritetaan vielä kerran pintaa verkkouttava käsittely 0,1 - 5 massaprosentilla yhtä vähintään kaksifunktionaalista, happoryhmien kanssa reaktiokykyistä yhdistettä lämpötilassa 150 - 250 °C.
- 25 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen absorboiva polymeraatti, t u n n e t t u siitä, että sen pidätyskyky on vähintään 34 g 0,9-prosenttista natriumkloridiliuosta grammaa kohti hartsia, absorptio on vähintään 18 g, edullisesti vähintään 20 g 0,9-prosenttista natriumkloridiliuosta grammaa kohti hartsia paineessa 60 g/cm² ja absorptio on vähintään 12 g 0,9-prosenttista natriumkloridiliuosta grammaa kohti hartsia pinnan päällysteen ollessa yli 90 mg hartsia/cm² sekä turpoamispaine vähintään 600 g.
- 30 3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen absorboiva
35 polymeraatti, t u n n e t t u siitä, että se on muodos-

tunut akryylihaposta, metakryylihaposta ja/tai 2-akryyli-amido-2-metyylipropaanisulfonihaposta happoryhmiä sisältävinä monomeereinä.

5 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen absorboiva polymeeraatti, t u n n e t t u siitä, että happoryhmiä sisältävät monomeerit on neutraloitu vähintään 50-mooliprosenttisesti.

10 5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen vettä absorboiva polymeeraatti, t u n n e t t u siitä, että se on muodostunut akryylihaposta, joka on 50-80-mooliprosenttisesti neutraloitu.

15 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen vettä absorboiva polymeeraatti, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoisia polymeerejä käytetään pitoisuuksina 1 - 5 massa-%.

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

25 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen absorboiva polymeeraatti, t u n n e t t u siitä, että polymeerien happoryhmät ovat karboksyyli-ryhmiä ja uudelleen tapahtuva pintaa verkkouttava käsittely toteutetaan samoilla verkkouttavilla aineilla ja samalla tavoin kuin ensimmäisessä käsittelyvaiheessa.

30 9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen absorboiva polymeeri, t u n n e t t u siitä, että polymeerien happoryhmät ovat karboksyyli-ryhmiä ja uudelleen tapahtuva pintaa verkkouttava käsittely toteutetaan erilaisilla verkkouttavilla aineilla kuin ensimmäisessä käsittelyvaiheessa tai sellaisten aineiden seoksilla.

35 10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukainen absorboiva polymeeri, t u n n e t t u siitä, että pintaa verkkouttavat aineet ovat polyoleja, polyamiineja, alkyleenikarbonaatteja.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen absorboiva polymeeri, t u n n e t t u siitä, että pintaa verkkouttavat aineet ovat etyleenikarbonaatti, glyseroli, dimetylipropionihappo, polyetyleeniglykoli ja trietanoliamiini ja aineita käytetään mahdollisesti vesiliuoksina.

12. Menetelmä sellaisen jauhemaisen, veteen liukenemattoman, verkkoutuneen, vettä ja heraa sisältäviä nesteitä absorboivan polymeraatin valmistamiseksi, joka koostuu

10 a) 55 - 99,9 massaprosentista polymeroituja tyydyttymättömiä, polymeroituvia, happoryhmiä sisältäviä monomeerejä, jotka on vähintään 25-mooliprosenttisesti neutraloitu,

15 b) 0 - 40 massaprosentista polymeroituja tyydyttymättömiä, komponentin a) kanssa kopolymeroituvia monomeerejä,

c) 0,1 - 5,0 massaprosentista verkkoutusainetta,

d) 0 - 30 massaprosentista vesiliukoista polymeeriä,

20 jolloin massan määrät a) - d) on esitetty vedettömän polymeerin suhteen, ja polymeraattijauhe on kuumennettu vähintään yhden kaksifunktionaalisen, happoryhmien kanssa reaktiokykyisen yhdisteen kanssa lämpötilaan 150 - 250 °C, t u n n e t t u siitä, että polymeraattijauheelle suoritetaan vielä kerran pintaa verkkouttava käsittely
25 0,1 - 5 massaprosentilla yhtä vähintään kaksifunktionaalista, happoryhmien kanssa reaktiokykyistä yhdistettä lämpötilassa 150 - 250 °C.

13. Patenttivaatimusten 1 - 11 mukaisten vettä absorboivien polymeraattien käyttö veden ja vettä sisältävien nesteiden absorptioaineena, erityisesti rakenteissa kehon nesteiden absorptioon.

14. Patenttivaatimusten 1 - 11 mukaisten polymeraattien käyttö vettä ja vettä sisältäviä nesteitä absorboivissa rakenteissa, jotka sisältävät hydrofiilisiä kui-

tuja ja 2 - 80 massa-% jauhemaista polymeraattia kokonais-
massan suhteen.

- 5 15. Patenttivaatimusten 1 - 11 mukaisten polyme-
raattien käyttö vettä tai vettä sisältäviä nesteitä absor-
boivana komponenttina virtaa ja valoa johtavissa kaape-
leissa, komponenttina pakkausmateriaaleissa, maanparannus-
aineina ja keinotekoisena maa-aineksena kasvien kasvatuk-
sessa.