



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT 65444**

C (45) Patenti anhängt 10 05 1934  
Patent meddelat  
(51) Kv.lk. /Int.Cl. <sup>3</sup> C 08 G 81/02, C 08 L 5/16,  
C 08 B 37/16

**SUOMI-FINLAND**

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	792180
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	11.07.79
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	11.07.79
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	14.01.80
(44) Nähtävääksipanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	13.07.78

Unkari-Ungern(HU) CI-1845

- (71) Chinois Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára Rt., 1-5, To utca,  
1045 Budapest, Unkari-Ungern(HU)
- (72) József Szejtli, Budapest, Éva Fenyvesi, Budapest,  
Sándor Zoltán, Budapest, Béla Zsádon, Budapest,  
Ferenc Tüdös, Budapest, Unkari-Ungern(HU)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä inklusiokomplekseja muodostavien syklodekstriini/-  
polyvinyylialkoholi-polymeerien valmistamiseksi - Förfarande  
för framställning av cyklodextrin/polyvinylalkohol-polymerer,  
vilka bildar inklusionskomplex

Keksinnön kohteena on menetelmä paisumiskykyisten, inklusiokomplekseja muodostavien, silloitettujen ja muodoltaan stabiilien syklodekstriini/polyvinyylialkoholi-polymeerien valmistamiseksi. Menetelmällä saatu tuote on helmi-, kalvo-, kuitu- tai mähkölenuodossa.

Syklodekstriinit ovat pelkistyskyvyttömiä syklisiä dekstriinejä, joilla on määrityskelpoinen sisäläpimitta ja jotka pystyvät muodostamaan inklusiokomplekseja. Ne muodostuvat D-glukoosiyksiköistä, jotka kiinnittyvät toisiinsa  $\alpha$ -1,4-sidoksilla,  $\alpha$ -syklodekstriini sisältää 6,  $\beta$ -syklodekstriini 7 ja  $\gamma$ -syklodekstriini 8  $\alpha$ -D-glukoosiyksikköä.

Saattamalla syklodekstriinit reagoimaan sopivien monifunktioiden yhdisteiden kanssa ne voidaan muuttaa makromolekyyliyhdisteiksi, jotka edullisesti yhdistävät syklodekstriinien kompleksinmuodotuskyvyn polymeeristen yhdisteiden ominaisuuksien kanssa.

Lähtemällä syklodekstriinien ja muiden hiilihydraattien seoksesta Bruckler ja hänen avustajansa (US-patenttijulkaisu 3 472 835) valmistivat möhkälepolymeerejä. Wiedenhof ja hänen avustajansa (englantilainen patenttijulkaisu GB 1 244 990) valmistivat syklodekstriinipitoisia helmipolymeerejä. Toinen julkaisu (julkaistu hollantilainen patenttijulkaisu NL 6 505 361) käsittelee syklodekstriinien ja muiden hiilihydraattien seosta sisältävien hartsien valmistusta.

Samassa patenttijulkaisussa on kuvattu myös syklodekstriinejä veteen liukenemattomien synteettisiin polymeereihin (esim. polyamidi, polyvinyyliasetaatti, polyakryyliamidi) dispergoituneina sisältävien inkluusiohartsien valmistus. Näissä inkluusiohartseissa syklodekstriinit eivät ole kemiallisesti sitoutuneet.

On hyvin tunnettua, että polymeerit, jotka sisältävät syklodekstriinejä ( $\alpha$ -,  $\beta$ - ja  $\gamma$ -syklodekstriinit), muodostavat inkluusiokomplekseja sopivan kokoisten ja muotoisten molekyylien kanssa. Mainittuja inkluusiokomplekseja voidaan yleensä valmistaa vesiliuoksista. Komplekseja muodostavan ominaisuutensa johdosta veteen liukenevattomia syklodekstriinipolymeerejä voidaan edullisesti ja taloudellisesti käyttää esimerkiksi eri aineitten eristämiseksi ja rikastamiseksi vesiliuoksista, aineiden stabiloimiseksi, jotka pyrkivät hajoamaan inkluusiokompleksiensa muodossa; sovellettaviksi inkluusiokromatografiaan, savusuodatukseen; ja katalysaattoreiksi nopeuttamaan erilaisia reaktioita. Syklodekstriinin kanssa muodostetut kompleksit voidaan erottaa liuoksistaan tavanomaisilla menetelmillä, kuten suodattamalla tai saostamalla ja polymeerit voidaan helposti regeneroida ja saattaa uudelleen kiertoon.

Käytännössä käytetään edullisesti irtonaisia, helposti läpäiseviä, hyvin paisuvia polymeerivalmisteita, koska kompleksin muodostusnopeuden määrää ensisijaisesti polymeeriin liittyneitten syklodekstriinirenkaiden käytettävissä olevuus. Toisaalta paisuneitten valmisteitten tulisi olla kiinteän elastisia ja niillä tulisi olla hyvä retentiivisyys. Alalla tunnetut hyvin paisuvat syklodekstriinipolymeerit, jotka on valmistettu tunnetuilla menetelmillä, eivät ole riittävän kiinteitä ja elastisia ja tämä tosiasia rajoittaa voimakkaasti niiden käyttöaluetta. Nämä tunnetut polymeerit eivät esimerkiksi sovi kalvojen ja kuitujen valmistukseen.

Esillä oleva keksintö tähtää helmi-, kalvo-, kuitu- tai möhkälemuotoisten syklodekstriini-polyvinyylialkoholipolymeerien

valmistamiseen, jotka ovat hyvin paisuvia vesiliuoksissa ja ovat kiinteitä myös paisuneessa tilassa, ovat elastisia ja joilla on hyvä retentiivisyys, ovat kemiallisesti stabiileja, säilyttävät alkuperäiset ominaisuutensa toistuvassa käytössä, puhdistuksessa ja kuivauksessa, ovat mikro-organismeja kestäviä ja joita yllä lueteltujen ominaisuuksien ansiosta voidaan käyttää kompleksinmuodostukseen edullisemmin kuin alalla tunnettuja sukulaisvalmisteita.

Tämä keksintö käsittelee syklodekstriini-polyvinyylialkoholipolymeerejä, jotka voidaan muotoilla helmiksi, kuiduiksi, möhkäleiksi tai kalvoiksi.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että emäksisen vesiliuoksen, jossa on alfa-, beta- tai gamma-syklodekstriiniä tai niiden seosta ja mahdollisesti muita vesiliukoisia hiilihydraatteja, jolloin syklodekstriinin määrä liuoksessa on 12,5-75 g/100 l ja liuos sisältää syklodekstriinin painosta laskettuna myös 0,05-0,5 paino-osaa alkalimetallihydroksidia ja 0,2 paino-osaa polyvinyylialkoholia, jonka molekyylipaino on  $10^4 - 10^6$ , annetaan reagoi-  
da 0,5-2 paino-osan kanssa epikloorihydriiniä tai etyleeniglykolibis-epoksi-propyylietteriä syklodekstriinin painosta laskettuna 20-80°C:n lämpötilassa, jolloin reaktioseoksessa on mahdollisesti läsnä tolueniliuosta, joka sisältää 2-10 paino-% polyvinyyliasetaattia, jonka molekyylipaino on  $10^4 - 10^6$ .

Kun joko epoksi- tai diepoksiyhdisteitä käytetään polymerointiin, reaktio suoritetaan edullisesti emäksisessä vesiliuoksessa. Näissä olosuhteissa epoksidiryhmä voidaan hydrolysoida hydroksyyli-ryhmäksi, joka voi edelleen reagoida epikloorihydriinin tai diepoksidimolekyylien kanssa tuottaen tuotteen, jossa syklodekstriini-syklodekstriini-, syklodekstriini-polyvinyylialkoholi- ja polyvinyylialkoholi-polyvinyylialkoholi-verkkosidokset voidaan olla eri pituisia.

Reaktioparametreista ja käytetystä menetelmästä riippuen syklodekstriini-polyvinyylialkoholipolymeerit voidaan saada helminä, kalvoina, kuituina tai möhkäleinä. Tässä suhteessa polymeroitumisaste on täysin riippumaton, koska saadaan verkkoutetut tuotteet, jotka koostuvat yhdestä molekyylistä.

Helmipolymeerit voidaan saada suspensiossa. Jos valmistetaan syklodekstriini-polyvinyylialkoholipolymeerit, voidaan käyttää dispergointiväliaineena liuotinta, joka on rajoitetusti sekoittuva reaktioväliaineeseen, edullisesti hiilivety, kuten tolueni ja emulgointiainetta, edullisesti polyvinyyliasetaatin (PVAc) liuosta. Reaktioväliaine on liuos, joka on valmistettu polaariseen liuotti-

meen, edullisesti veteen, joka sisältää syklodekstriiniä ( $\alpha$ -,  $\beta$ - tai  $\gamma$ -syklodekstriiniä) tai syklodekstriinihomologien seosta tai syklodekstriinejä sisältävää hiilihydraattiseosta, 0,1 - 10 % polyvinyylialkoholia tai polyvinyylialkoholi-asetaattikopolymeeriä ja tatalysaattoria, edullisesti emästä. Emäksen väkevyys riippuu verkkouttavasta reagenssista (polyfunktionaalisesta yhdisteestä). Esimerkiksi, jos käytetään epikloorihydriiniä, sen väkevyys on edullisesti 10 - 20 %, kun taas etyleeniglykolidiepoksipropyylieetterin määrä on edullisesti välillä 2 ja 4 %. Liuos dispergoidaan dispersioväliaineeseen sekoittaen, olosuhteissa, jotka tuottavat suspension, jolla on haluttu dispersioaste. Sen jälkeen systeemiin lisätään polyfunktionaalinen verkkouttava aine yhtenä annoksena tai asteittain edeltä määriteltynä aikana ja reaktio suoritetaan sopivissa olosuhteissa sekoittaen. Vaihtelemalla syklodekstriinin suhdetta kytkentäaineeseen välillä 1:3 ja 1:10 saadaan kiinteä säännöllinen pyöreä tuote, jolla on hyvä retentiivisyys ja joka voidaan reaktio päätyttyä ottaa sakkana talteen. Se pestään sitten edullisesti liuottimilla ja kuivataan sen jälkeen. Jos dispersiofaasi sisältää polyvinyylia-asetaattia, polyvinyylialkoholi liittyy tuotteeseen tällöinkin, jos polyvinyylialkoholia ei lisätty reaktioseokseen. Tämän voi selittää sillä, että sopivissa olosuhteissa polyvinyylia-asetaatti hydrolysoituu ja hydrolyysituote liukenee molaariseen faasiin. Syklodekstriiniväkevyys yllä kuvatusti valmistetussa syklodekstriini-polyvinyylialkoholihelmipolymeerissa voi olla niinkin suuri kuin 50-70 %, sen veden sitomiskyky voi vaihdella välillä 1-5 g vettä/g hartsia, ja tuotetta voidaan käyttää inkluusiokompleksien valmistamiseen sopivien liuos-, kaasu- tai höyrykomponenttien kanssa. Se on erikoisen sopiva teollisuuden jätevesien puhdistukseen ja käytettäväksi inkluusiokromatografiassa. Vesiliuoksesta voidaan esimerkiksi bentseeni- ja kloroformiepäpuhtaudet hävittää tällä tavalla. Jätevesistä erikoisesti p-kresoli ja 0,0-dimetyyli-1-hydroksi-2,2,2-trikloorietyylifosfaatti voidaan helposti hävittää yllä kuvatuilla polymeereillä.

Kun on valmistettava polymeerikalvo, 30-40 % syklodekstriiniä ( $\alpha$ -,  $\beta$ - tai  $\gamma$ -syklodekstriiniä) tai syklodekstriinihomologien seosta tai syklodekstriinipitoista hiilihydraattiseosta liuotetaan sopivasti 5 - 15 % polyvinyylialkoholia sisältävään liuokseen polaarissa liuottimessa, edullisesti emäksisessä vesiliuoksessa.

Saatuun liuokseen lisätään pieni ylimäärä polyfunktionaalista kytKentäainetta, ja seoksen annetaan seistä kytKentäreaktioitten initioimiseksi. Jos liuos kaadetaan tasaiselle pinnalle, saadaan kytKentäreaktioitten tuloksena kalvo. Tuote pestään sitten ja kuivataan. Tällä menetelmällä tuotetut syklodekstriini-polyvinyylialkoholikalvot ovat erikoisen hyvin vedessä paisuvia, ne ovat paisuneessa tilassa elastisia, ne eivät ole jäykkiä ja ne ovat taipuisia. Syklodekstriini-polyvinyylialkoholikalvot voivat sisältää enintään 40-50 % syklodekstriiniä ja ne pystyvät muodostamaan liuoksista inkluusiokomplekseja.

Polymeerikuituja voidaan valmistaa kahdella menetelmällä. Ensimmäisen mukaan seurataan kalvojen valmistuksessa kuvattua menetelmää, paitsi, että viskoosia liuosta ei kaadeta tasaiselle pinnalle, sen sijaan se siirretään saostuskylpyyn, jossa kuidut vedetään. Saostuskylpynä käytetään edullisesti kyllästettyä natriumsulfaattiliuosta. Vaihtoehtoisen menetelmän mukaan polyvinyylialkoholia ja kytKentäainetta sisältävä liuos tuotetaan saostuskylpyyn, joka myös sisältää vesiliukoista polymeeriä joka on valmistettu lähtien syklodekstriinistä ( $\alpha$ -,  $\beta$ - tai  $\gamma$ -syklodekstriini) tai syklodekstriinihomologioiden seoksesta tai syklodekstriiniä sisältävästä hiilihydraattiseoksesta (englantilainen patenttijulkaisu GB 1 244 990). Käytetystä menetelmästä riippumatta liuoksen polyvinyylialkoholiväkevyyden pitäisi edullisesti olla 15 - 17 %. Saatu tuote pestään ja sen jälkeksi suoritetaan lämpökäsittely. Saadaan joustavia, hyvin paisuvia kuituja, jotka sisältävät 5 - 15 % syklodekstriiniä ja pystyvät muodostamaan inkluusiokomplekseja liuoksista.

Möhkälepolymeerit valmistetaan lähtien erilaisista polyvinyylialkoholia, syklodekstriiniä ( $\alpha$ -,  $\beta$ - tai  $\gamma$ -syklodekstriini), syklodekstriinien seosta tai syklodekstriinin ja hiilihydraattien seosta sekä polyfunktionaalista reagenssia sisältävistä liuoksista. Saatu tuote pestään, kuivataan ja lopuksi jauhetaan. Saadulla jauheella on suuri ominaispinta, hyvä suodattavuus, sitä on helppo käsitellä ja sitä voidaan käyttää inkluusiopolymeerien muodostamiseen liuoksista, kaasuista tai höyryistä. Saadun möhkälepolymeerin paisuvuutta voidaan vaihdella laajalla alueella riippuen aineosien keskinäisistä suhteista.

Keksinnön muita yksityiskohtia kuvaavat seuraavat esimerkit.

Esimerkki 1

80°C:seen reaktoriin lisätään 25 ml 6-% polyvinyyliasetaattiliuosta tolueenissa. 4 g (0,0035 moolia)  $\beta$ -syklodekstriiniä liuotetaan 6 ml:aan 1N natriumhydroksidiliuosta ja saatu liuos lisätään voimakkaasti sekoittaen tolueenifaasiin. Sekoittamista jatketaan noin puolen tunnin ajan, jonka jälkeen 4 ml (4,5 g 0,026 moolia) etyleeniglykolidiepoksipropyylieetteriä lisätään. Sekoittamista jatketaan edelleen 3,5 tuntia 80°C:ssa, jonka jälkeen seos jäädytetään huoneen lämpötilaan, laimennetaan 50 ml:lla tolueenia ja sen annetaan laskeutua. Tolueenifaasi kaadetaan pois ja sedimentoituneet jyvät suspendoidaan lisätolueeniannokseen, annetaan laskeutua ja neste kaadetaan pois. Sen jälkeen tuote pestään asetonilla kolme peräkkäistä kertaa, jota seuraa pesu neutraaliksi vedellä. Saatu helmipolymeeri dehydratoidaan sitten käyttäen vielä väkevää asetoni/vesiseosta ja sen annetaan seistä asetonissa vähintään kahden tunnin ajan. Sen jälkeen se kuivataan eksikaattorissa 105°C:ssa kolmen tunnin ajan. Saadaan 6 g polymeerituotetta, joka sisältää 45 % syklodekstriiniä ja 0,8 % polyvinyylialkoholia. Tuotteen vedensitomiskyky (paisumiskapasiteetti) on 2 g vettä/g kuivaa geeliä; paisuneen geelin ominaistilavuus: 6 ml/g.

Tuote karakterisoitiin syklodekstriini-polyvinyylialkoholipolymeerien karakterisointiin kehitetyillä analyttisillä menetelmillä, lähinnä mikroskooppisella menetelmällä tai syklodekstriini- ja polyvinyylialkoholipitoisuuden kvantitatiivisella analyysillä, vastaavasti tai mittaamalla veden sitomiskyky ja paisuneen geelin ominaistilavuus.

Esimerkki 2

Seuraamalla esimerkissä 1 kuvattua menetelmää, mutta suorittamalla verkkoutus 3 ml:lla (3,5 g, 0,038 moolia) epikloorihydriiniä 25 % natriumhydroksidiliuoksessa, saadaan helmipolymeeri, joka sisältää 50 % syklodekstriiniä, 2 % polyvinyylialkoholia ja jonka veden sitomiskyky on 3 g vettä/g geeliä. Paisuneen geelin ominaistilavuus on 8 ml/g.

Esimerkki 3

Seuraamalla esimerkissä 1 kuvattua menetelmää, mutta liuottamalla 1 g (0,0009 moolia)  $\beta$ -syklodekstriiniä 5 % polyvinyylialkoholilin

emäksiseen liuokseen ja lisäämällä 1,5 ml (1,1 g; 0,010 moolia) etyleeniglykolidiepoksipropyylieetteriä seokseen, saadaan helmipolymeeri, joka sisältää 40 % syklodekstriiniä ja 15 % polyvinyylialkoholia. Tuotteen veden sitomiskyky on 5 g vettä/g geeliä ja paisuneen geelin tilavuus on 20 ml/g.

#### Esimerkki 4

Seuraamalla esimerkissä 1 kuvattua menetelmää, mutta liuottamalla 4 g (0,0031 moolia)  $\gamma$ -syklodekstriiniä 6 ml:aan 1N natriumhydroksidiliuosta ja lisäämällä 4 ml (0,026 moolia) etyleeniglykolidiepoksipropyylieetteriä, saadaan helmipolymeeri, joka sisältää 50 %  $\gamma$ -syklodekstriiniä ja 0,5 % polyvinyylialkoholia. Tuotteen vedensitomiskyky on 2,5 g vettä/g geeliä ja paisuneen geelin ominaistilavuus on 7 ml/g.

#### Esimerkki 5

Liuos, joka sisältää syklodekstriiniä ja polyvinyylialkoholia, sekoitetaan 2 ml:aan liuosta, joka sisältää 1 g (0,0009 moolia)  $\beta$ -syklodekstriiniä 1N natriumhydroksidiliuoksessa 80°C:ssa. Liuokseen lisätään 1 ml (0,0064 moolia) etyleeniglykolidiepoksipropyylieetteriä ja seos kaadetaan tasaiselle pinnalle ennen kiinteytymistä. Sen annetaan seistä huoneen lämpötilassa kuivuakseen, saatu kalvo huuhdellaan vedellä useita peräkkäisiä kertoja ja ilmakeivataan. Saatu tuote sisältää 40 %  $\beta$ -syklodekstriiniä ja sen veden sitomiskyky on 4 g vettä/g kuivaa polymeeriä.

#### Esimerkki 6

Syklodekstriini-polyvinyylialkoholipolymeerikuitu saadaan kuumentamalla seosta, joka sisältää 15 g polyvinyylialkoholia, 65 ml 1N NaOH-liuosta, 15 g polyvinyylialkoholia, 15 g  $\beta$ -syklodekstriiniä ja 3 g etyleeniglykolidiepoksipropyylieetteriä, 80°C:ssa ja lisätään seos ennen sen geeliytymistä 20 %:seen natriumulfaattisaostuskylpyyn 25°C:ssa ja vedetään kuidut. Tuote sisältää 6% syklodekstriiniä.

#### Esimerkki 7

Syklodekstriini-polyvinyylialkoholipolymeerikuitu saadaan sekoittamalla 5% etyleeniglykolidiepoksipropyylieetteriä liuokseen, joka sisältää 15 % polyvinyylialkoholia, 70°C:ssa ja lisäämällä saatu seos 30°C:seen saostuskylpyyn. Kylpy sisältää 20 % natriumsulfaattia, 10 % vesiliukoista  $\beta$ -syklodekstriinipolymeeriä ja 2 % natriumhydroksidia. Kuidun annetaan olla kylvyssä 5 minuutin ajan, jonka jälkeen se kuumennetaan 105°C:seen, pestään ja kuivataan.

Saatu kuitumainen tuote sisältää 13% syklodekstriiniä.

#### Esimerkki 8

Esimerkissä 1 saadun helmipolymeerin raekokojakauma määritetään kuivassa tilassa. Keskikoko hiukkasluvun perusteella on 53,um, kun taas keskikoko rakeiden tilavuuden perusteella on 67,um. Tuotetta paisutetaan yhden päivän ajan. Paisuneessa tilassa rakeiden keskikoko rakeiden lukumäärän perusteella on 85,um, kun se taas rakeiden tilavuuden perusteella on 107,um. Sitten polymeeri kuivataan ja paisutetaan useampia peräkkäisiä kertoja ja rakeiden keskikoko määritetään jokaisen jakson jälkeen. Jakauma ei osoita mitään merkittävää eroa edes 10. jakson jälkeen, jolloin rakeiden keskikoko rakeiden lukumäärän perusteella kuivalle tuotteelle on 53,um, paisuneelle tuotteelle 84,um ja sama arvo hiukkastilavuuden perusteella on 56,um kuivalle polymeerille ja 107,um paisuneelle polymeerille.

Yllä kuvattujen kokeiden perusteella voidaan vetää se johtopäätös, että syklodekstriini-polyvinyylialkoholipolymeerejä voidaan käyttää toistuvasti, rakeet eivät hajoa eivätkä menetä muotoaan edes jatkuvasti kulutettuina.

#### Esimerkki 9

Suodattimilla varustetuissa savukkeenpitimissä, jotka on täytetty esimerkkien 1 tai 4 mukaan valmistetulla helmipolymeerillä, absorboituu oleellisesti savun haitalliset aineosat. Suodattimen kloroformiuutteesta voidaan todeta merkittävä määrä nikotiinia ja muita haitallisia aineosia.

#### Esimerkki 10

Esimerkin 1 mukaan valmistetulla helmipolymeerillä täytetään pylväs mitoiltaan 1,6 cm x 40 cm ja seos, joka sisältää 3 mg alaniinia, 0,2 mg tyrosiini. HCl ja 0,3 mg tryptofaania, ajetaan sen läpi. Eluointi suoritetaan laimealla kloorivetyhappoliuoksella nopeudella 40 ml/tunti

$[\bar{V}_e/V_t]$  tryptofaani = 2,00; tyrosiini. HCl : 1,20, alaniini"0,73.

#### Esimerkki 11

Seuraamalla esimerkissä\* 10 menetelmää suoritetaan seokselle, joka sisältää 3 mg alifaattista aminohapposeosta (glysiini, alaniini, valiini, leusiini, isoleusiini, seriini, treoniini, kysteiini, metioniini, asparagiinihappo, glutamiinihappo, lysyiini, arginiini, histidiini, proliini hydroksiproliini), 0,1 mg fenyyliamiinia ja 0,3 mg



tryptofaania, pylväskromatografiakäsittely. Eluointi suoritetaan tislattulla vedellä nopeudella 40 ml/tunti.  $\langle \bar{v}_e / v_{t-} \rangle$  tryptofaani: 2,40, fenyylialaniini: 1,10; alifaattisten aminohappojen seos: 0,73.

#### Esimerkki 12

50 ml:aan kyllästettyä kloroformin ja bentseenin vesiliuosta, lisätään vastaavasti 1 g  $\beta$ -syklodekstriini-polyvinyylialkoholihelmi-polymeriä, joka on valmistettu esimerkin 1 mukaan. Laimeista vesiliuoksista polymeeri absorboi 50 % läsnäolevasta bentseenistä ja 60 % läsnäolevasta kloroformista tunnin aikana huoneen lämpötilassa. Polymeeri sopii ilmeisesti kloroformin ja bentseenin poistamiseen vesiliuoksista.

#### Esimerkki 13

Esimerkin 1 mukaan valmistetulla helmipolymeerillä täytetään pylväs mitoiltaan 1,2 cm x 20 cm ja 50 ml 0,07 % bentseenin vesiliuosta ajetaan sen läpi nopeudella 40 ml/tunti. Pylvään jättävä vesi ei sisällä bentseeniä. Kompleksiin sitoutunut bentseeni poistetaan keittämällä. Polymeeri voidaan regeneroida ja käyttää toistuvasti.

#### Esimerkki 14

Esimerkin 13 mukaiseen pylvääseen kaadetaan 50 ml 0,3 % p-kresolin vesiliuosta. Pylvään jättävä vesi ei sisällä p-kresolia.

#### Esimerkki 15

Seuraamalla esimerkissä 13 kuvattua menettelyä, mutta ajamalla pylvään läpi 25 ml 0,05 % 0,0-dimetyyli-1-hydroksi-2,2,2-trikloorietyylifosfonaatin vesiliuosta, vedestä voidaan poistaa edellä mainittu epäpuhtaus yhdellä askeleella.

#### Esimerkki 16

Syklodekstriini-polyvinyylialkoholimöhkälepolymeeri valmistetaan seuraavalla tavalla:

4 g:aan liuosta, joka sisältää 13,2 % polyvinyylialkoholia, lisätään 15 ml 1N (0,015 moolia) natriumhydroksidiliuosta, jota seuraa 11,5 g:n (0,010 moolia)  $\beta$ -syklodekstriiniä lisäys. Seos kuumennetaan sitten 80°C:seen ja 10 ml (11,2 g, 0,064 moolia) etyleeniglykolidiepoksipropyylietteriä lisätään sekoittaen. Geelinmuodostus voidaan huomata 15 - 20 minuutin seisomisen jälkeen. Reaktioseosta pidetään 80°C:ssa vielä 20 minuutin ajan se jäädytetään huoneen lämpötilaan ja sen annetaan seistä 3 tunnin ajan. Sen jälkeen tuote sus-

pendoidaan 100 ml:aan vettä, suspensio jauhetaan ja vesi dekantoidaan. Polymeeri pestään kahdella 100 ml vesiannoksella. Dehydratointi suoritetaan esimerkissä 1 kuvatulla tavalla käyttäen asetoni/vesiseoksia suurenevin väkevyyksin. Tuote kuivataan 105°C:ssa. Saadaan 21 g polymeerituotetta, joka sisältää 47 % syklodekstriiniä ja 4,5 % polyvinyylialkoholia. Tuotteen veden sitomiskyky on 2,2 g vettä/g kuivaa polymeeriä ja paisuneen kuidun ominaistilavuus on 5,2 ml/g.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä paisumiskykyisten, inkluusiokomplekseja muodostavien, silloitettujen ja muodoltaan stabiilien syklodekstriini/polyvinyylialkoholi-polymeerien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että emäksisen vesiliuoksen, jossa on alfa-, beta- tai gamma-syklodekstriiniä tai niiden seosta ja mahdollisesti muita vesiliukoisia hiilihydraatteja, jolloin syklodekstriinin määrä liuoksessa on 12,5-75 g/100 l ja liuos sisältää syklodekstriinin painosta laskettuna myös 0,05-0,5 paino-osaa alkalimetallihydroksidia ja 0-2 paino-osaa polyvinyylialkoholia, jonka molekyylipaino on  $10^4$ - $10^6$ , annetaan reagoida 0,5-2 paino-osan kanssa epikloorihydriiniä tai etyleeniglykoli-bis-epoksipropyylietteriä syklodekstriinin painosta laskettuna 20-80°C:n lämpötilassa, jolloin reaktioseoksessa on mahdollisesti läsnä tolueeniliuosta, joka sisältää 2-10 paino-% polyvinyyliasetaattia, jonka molekyylipaino on  $10^4$ - $10^6$ .

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan polyvinyyliasetaatin tolueenipitoisen liuoksen läsnäollessa sekoittaen.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan ilman polyvinyyliasetaatin tolueenipitoista liuosta ja reaktioseoksesta muodostetaan kalvoja tai kuituja ennen silloitusta.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalimetallihydroksidina käytetään natriumhydroksidia.

## Patentkrav

1. Förfarande för framställning av expanderbara, tvärbundna och formstabila cyklodextrin/polyvinylalkohol-polymerer, vilka bildar inklusionskomplex, k ä n n e t e c k n a t därav, att en basisk vattenlösning, som innehåller alfa-, beta- eller gammacyklodextrin eller en blandning av dessa och eventuellt andra vattenlösliga kolhydrater, varvid mängden cyklodextrin i lösningen är 12,5 - 75 g/100 l och lösningen innehåller också beräknat på vikten av cyklodextrinet 0,05-0,5 viktdelar alkalimetallhydroxid och 0-2 viktdelar polyvinylalkohol med en molekylvikt av  $10^4$ - $10^6$ , omsätts med 0,5-2 viktdelar epiklorhydrin eller etylenglykol-bis-epoxipropyleter, beräknat på vikten av cyklodextrinet, vid en temperatur av 20-80°C, varvid en toluenlösning innehållande 2-10 vikt-% polyvinylacetat med en molekylvikt av  $10^4$ - $10^6$  eventuellt är närvarande i reaktionsblandningen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen utförs i närvaro av en toluenhaltig lösning av polyvinylacetat under omrörning.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen utförs i frånvaro av en toluenhaltig lösning av polyvinylacetat och av reaktionsblandningen bildas folier eller fibrer före tvärbindningen.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att som alkalimetallhydroxid används natriumhydroxid.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB)  
974 054 (C 08 f). Norja-Norge(NO) 126 377 (C 08 B 37/16).  
USA(US) 3 420 788 (C 08 f 19/00).