



FI000103346B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 103346 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.06.1999

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 09D 7/12, 5/02

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 941185

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 11.03.1994

(24) Alkupaivä - Löpdag 11.03.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 13.09.1994

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

12.03.1993 US 030757 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Rohm and Haas Company, 100 Independence Mall West, Philadelphia, Pa 19106-2399, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Lau, Willie, 816 Warren Road, Ambler, Pa 19002, USA, (US)

2. Shah, Vishnu Mansukhlal, 1807 Red Oak Way, Hatfield, Pa 19440, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab, Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

β -syklodekstriinin käyttötapa sekä menetelmä vesipitoisissa järjestelmissä käytettävien sakeuttimien parantamiseksi
Användning av β -cyklodextrin och en metod att förbättra förtjockningsmedel för vattenhaltiga system

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Hydrofobisia ryhmiä sisältävää metyyli- β -syklodekstriiniä on käytetty hydrofobisilla ryhmillä modifioitua sakeutinta sisältävän vesipitoisen järjestelmän viskositeetin rajoittamiseksi palautuvasti. Keksinnöstä saadaan myös käyttöön menetelmä.

Metyl- β -cyklodextrin, som innehåller hydrofoba grupper, har använts till reversibel begränsning av viskositeten av ett vattenhaltigt system som innehåller ett hydrofobt modifierade tjockningsmedel. Uppfinningen ger också till användningen en metod.

β -syklodekstriinin käyttötapa sekä menetelmä vesipitoisissa järjestelmissä käytettävien sakeuttimien parantamiseksi

5

Keksintö koskee vesipitoisten järjestelmien sakeuttimia ja sitä käytettäessä jäävät orgaaniset apuliuottimet tarpeettomiksi. Tarkemmin sanottuna keksintö liittyy β -syklodekstriinin käyttöön hydrofobisilla ryhmällä modifioitua sakeutinta sisältävän vesipitoisen järjestelmän viskositeetin pienentämiseksi niin, että viskositeetti on palautettavissa ennalleen. Keksintö liittyy myös menetelmään vesipitoisen järjestelmän osuuden pienentämiseksi niin, että tämä on palautettavissa ennalleen. Vesipitoisissa järjestelmissä, kuten esimerkiksi emulsiopolymeerisideaineita sisältävissä päällysteissä, on tyypillistä käyttää sakeuttimia aikaasaamaan näiden järjestelmien tyypillisen formuloimisen ja käytön edellyttämä haluttu viskositeettiaste. Yhdestä vesipitoisissa järjestelmissä yleisesti käytetystä sakeutintyyppistä käytetään tällä alalla nimitystä "assosioituva." Assosioituvat sakeuttimet ovat saaneet nimityksensä siitä, että niiden sakeutumismekanismien arvellaan olevan yhteydessä sakeutinmolekyylien pinnalla olevien hydrofobisten ryhmien keskinäisiin hydrofobisiin assosiaatioihin ja/tai vastaaviin assosiaatioihin näiden ryhmien ja muiden hydrofobisten pintojen välillä. Tällä alalla tunnetaan useita erityyppisiä assosioituvia sakeuttimia, joihin kuuluvat, mainittuihin kuitenkin rajoittumatta, hydrofobisilla ryhmällä modifioidut polyuretaanit, hydrofobisilla ryhmällä modifioidut alkaliliukoiset emulsiot, hydrofobisilla ryhmällä modifioitu hydroksietyyliselluloosa tai muut hydrofobisilla ryhmällä modifioidut luonnontuotteet ja hydrofobisilla ryhmällä modifioidut polyakryyliamidit.

35

Tiettyjä näistä assosioituvista sakeuttimista, kuten esimerkiksi hydrofobisilla ryhmällä modifioituja polyuretaanisakeuttimia, pidetään kaupan orgaanisia apuliuottimia sisäl-

tävinä vesipitoisina liuoksina. Orgaanisen apuliuottimen, kuten esimerkiksi propyleeniglykolin ja butyylikarbitaalin, tehtävänä on pienentää assosioituvaa sakeutinta sisältävän vesipitoisen liuoksen viskositeettia, jotta tätä liuosta voitaisiin käsitellä vaivatta ennen sen käyttöä sakeuttina. Vaikkakin nämä orgaaniset apuliuottimet toimivat tehtävässään aiotulla tavalla, niihin liittyy mahdollisia ympäristöä, turvallisuutta ja terveyttä koskevia haittatekijöitä. Viskositeettia voidaan pienentää myös pintaaktiivisia aineita käyttämällä. Vaikkakaan tästä ei aiheudu mitään erityistä vaaraa terveydelle tai ympäristölle, se heikentää maalilla saavutettavaa maalaustulosta.

Julkaisussa US-A-5 137 571 on kuvattu menetelmä syklodekstriiniyhdisteen kompleksoimiseksi hydrofobisilla ryhmillä modifioidun sakeuttimen pinnalla oleviin hydrofobisiin ryhmiin siten, että kompleksit voidaan myöhemmin purkaa, joka menetelmä on tarkoitettu pienentämään sakeutinta sisältävän vesipitoisen liuoksen viskositeettia tämän käsittelyn helpottamiseksi ja käytettäväksi syklodekstriiniyhdisteen irrottamiseen seuraavassa vaiheessa kompleksistaan, jotta sakeutin kykenisi toimimaan sille tarkoitettussa tehtävässä. Tässä julkaisussa on mainittu, että hydrofobisilla ryhmillä modifioitujen sakeuttimien vesipitoisten liuosten viskositeettia voidaan pienentää tuloksetta α, β -syklodekstriinillä ja γ -syklodekstriineillä. Julkaisussa on myös todettu hydroksietyyli- ja hydroksipropyylisyklodekstriinien olevan edullisia syklodekstriinin modifioimattomiin muotoihin verrattuna.

Ongelma, jota tämä keksintö koskee, on hydrofobisilla ryhmillä modifioitua sakeutinta sisältävän vesipitoisen liuoksen viskositeetin pienentäminen aikaisempaa käytäntöä paremmilla ratkaisuilla.

Tämän keksinnön mukaan siitä saadaan käyttöön hydrofobisia ryhmiä sisältävän β -syklodekstriinin käyttötapa hydrofobi-

silla ryhmillä modifioitua sakeutinta sisältävän vesipitoinen järjestelmän viskositeetin pienentämiseksi niin, että viskositeetti on palautettavissa ennalleen, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että β -syklodekstriini on metyyli- β -syklodekstriini.

Keksinnöstä saadaan myös käyttöön menetelmä hydrofobisilla ryhmillä modifioitua sakeutinta sisältävän vesipitoinen järjestelmän viskositeetin pienentämiseksi niin, että viskositeetti on palautettavissa ennalleen, joka menetelmä käsittää vaiheet, jotka ovat:

i) kompleksoidaan sakeuttimen pinnalla olevat hydrofobiset ryhmät ennakolta määrätyllä määrällä hydrofobisia ryhmiä sisältävää β -syklodekstriiniä;

ii) lisätään sakeuttimen ja β -syklodekstriinin muodostama kompleksi sakeutettavana olevaan vesipitoiseen järjestelmään; ja

iii) puretaan β -syklodekstriinikompleksi tai desorboidaan β -syklodekstriini sakeuttimesta; jolle menetelmälle on tunnusomaista, että β -syklodekstriini on metyyli- β -syklodekstriini.

Vesipitoinen järjestelmä on edullisesti maali.

Tässä keksinnössä on tehty se yllättävä havainto, että metyyli- β -syklodekstriinillä, joka on syklodekstriinin modifioitu muoto, saadaan viskositeetti pienennettyä huomattavasti paremmin kuin edullisella kaupallisesti saatavilla olevalla hydroksietyylisyklodekstriinillä, ja jopa paremmin kuin edullisimmalla kaupallisesti saatavilla olevalla hydroksipropyylisyklodekstriinillä.

Syklodekstriiniyhdisteet ovat suljetussa syklistä muodossa olevia oligosakkarideja, joissa on 6, 7 tai 8 α -D-glukoosia

makrosykliä kohti. Kuudesta glukoosirenkaasta muodostunutta syklodekstriiniyhdistettä nimitetään α -syklodekstriiniksi; 7 glukoosirenkaasta muodostunutta syklodekstriiniyhdistettä nimitetään β -syklodekstriiniksi ja 8 glukoosirenkaasta muodostunutta syklodekstriiniyhdistettä nimitetään γ -syklodekstriiniksi. Syklodekstriinejä valmistetaan minkä tahansa valitun kasvilajin, kuten maissin, perunan ja "waxy"-maissin, tärkkelyksestä. Tärkkelys voi olla modifioitua tai modifioimatonta, se voi olla peräisin viljasta tai mukulakasveista ja niiden amyloosi- tai amylopektiinifraktioista. Valittu tärkkelys, joka on vesipitoisen lietteen muodossa ja jonka konsentraatiot ovat korkeintaan noin 35 painoprosenttia kiintoaineita, nesteytetään tavallisesti gelatinoimalla tai nesteyttävällä entsyymillä, kuten bakteeriperäisellä α -amylaasientsyymillä, ja tätä käsitellään sitten transglykosylaasientsyymillä syklodekstriinien muodostamiseksi. Yksittäisten α -, β - ja γ -syklodekstriinien määrä vaihtelee valitun tärkkelyksen, valitun transglykolaasientsyymien ja valmistusmenetelmässä käytettävien olosuhteiden mukaan. Yksittäisten syklodekstriinien saostaminen ja erottaminen on kuvattu alan ammattikirjallisuudessa ja tähän käytetään liuotinjärjestelmiä, inkluusioryhdisteitä, kuten trikloorietyleneä ja liuotteettomia järjestelmiä, joissa käytetään valittuja ioninvaihtohartseja. β -syklodekstriini on eniten käytetty muoto ja se on tunnettu sen perusteella, että sitä käytetään farmaseuttisten aineiden ja elintarvikkeiden valmistukseen.

Syklodekstriinien tiedetään kykenevän muodostamaan inkluusiokomplekseja orgaanisten yhdisteiden kanssa ja lisäämään siten orgaanisen yhdisteen vesiliukoisuutta. Julkaisussa, jonka otsikkona on "Cyclodextrins Increase Surface Tension and Critical Micelle Concentration of Detergent Solutions", jonka tekijät ovat W. Saenger ja A. Muller-Fahrnow ja joka on julkaistu sarjassa Agnew. Chem. Int. Ed. Egl 27 (1988) nro 3 sivuilla 393 - 394, tekijät tarkastelevat syklodekstriiniyhdisteiden keskellä olevan

hydrofobisen ontelon kykyä pidättää sisäänsä detergentti-
molekyylin hydrofobinen, halkaisijaltaan noin 0,5 nm suurui-
nen alifaattinen osa. Tällaisilla detergenteilla tehdyissä
5 tutkimuksissa on käynyt ilmi, että syklodekstriineillä
kyettiin suurentamaan detergenttimolekyylin pintajännitystä
ja muuttamaan detergentin kriittistä misellikonsentraatiota
esimerkiksi vaahdottumisen välttämiseksi.

UK-patenttihakemusjulkaisussa 2 189 245A on kuvattu menetel-
10 mä syklodekstriinien vesiliukoisuuden lisäämiseksi. Tähän
menetelmään liittyy alkyleenikarbonaateilla ja edullisesti
etyleenikarbonaateilla suoritettu modifiointi hydroksi-
etyylieetterien muodostamiseksi rengasrakenteeseen.

15 Koska syklodekstriiniyhdisteet absorboituvat hydrofobisten
molekyylityyppien pinnalle tai muodostavat komplekseja
niiden kanssa, ne voivat myös absorboitua assosioituvien
sakeuttimien hydrofobisiin ryhmiin. Syklodekstriiniyhdistei-
den absorptio assosioituvien sakeuttimien hydrofobisiin
20 ryhmiin johtaa assosioituvaa sakeutinta sisältävän vesi-
pitoisen liuoksen viskositeetin pienenemiseen. Syklo-
dekstriiniyhdisteet voidaan vaikeuksitta desorboida asso-
sioituvasta sakeuttimesta tai muodostuneet kompleksit voi-
daan purkaa lisäämällä jotain muuta materiaalia, jolla on
25 affiniteettia syklodekstriiniä kohtaan.

Metyyli- β -syklodekstriinin vesiliukoisuusraja on noin
80 grammaa 100 vesigrammaa kohti. Tämä rajoittaa sitä
metyyli- β -syklodekstriinikonsentraatiota, jota voidaan
30 käyttää assosioituvaa sakeutinta sisältävän vesipitoisen
liuoksen viskositeetin pienentämiseen. Koska assosioituvaa
sakeutinta sisältävän vesipitoisen liuoksen viskositeetti
suurenee assosioituvan sakeuttimen kiintoainekonsentraation
kasvaessa, määrää metyyli- β -syklodekstriinin liukoisuusraja
35 sen suurimman määrän, joka voidaan lisätä liuokseen ilman,
että muodostuisi haittaavia kiintoaineita. Mikäli se suurin
mahdollinen metyyli- β -syklodekstriinikonsentraatio, joka

tarvitaan assosioituvaa sakeutinta sisältävän vesipitoisen liuoksen viskositeetin vähentämiseen käsittelyviskositeetin tasolle, kuten esimerkiksi noin 2 Pa·s suuruiseen viskositeettiin, ylittää metyyli- β -syklodekstriinin liukoisuusrajan vedessä, niin metyyli- β -syklodekstriini ei ole tehokas viskositeettiä pienentävänä lisäaineena. Toisin sanoen metyyli- β -syklodekstriinin tehokkuus viskositeettiä pienentävänä lisäaineena on metyyli- β -syklodekstriinin liukoisuusrajan ja vesipitoisessa liuoksessa olevan assosioituvan sakeuttimen kiintoainepitoisuuden funktio. Mitä suurempi on assosioituvan sakeuttimen kiintoainepitoisuus, niin sitä suurempi on tätä sisältävän vesipitoisen liuoksen viskositeetti, kuten myös sitä suurempi on se syklodekstriinikonsentraatio, joka on tarpeen lisätä viskositeetin pienentämiseksi sille tasolle, jossa seos juoksee vaikeuksitta. Tässä keksinnössä on tehty se löytö, että metyyli- β -syklodekstriini soveltuu käytettäväksi lateksimaaliformulaatioissa useiden erilaisten vaikutusten aikaansaamiseksi, jollaisia ovat esimerkiksi:

20

* mahdollistamaan pieniviskoottisen ja runsaskiintoaineksisen sakeutinliuoksen valmistuksen ja toimittamisen viskositeettiä pienentävää liuotinta käyttämättä;

25

* helpottamaan veteen niukkaliukoisten ja hydrofobisilla ryhmillä modifioitujen assosioituvien sakeuttimien lisäämistä vesipitoisiin järjestelmiin;

30

* vähentämään assosioituvaa sakeutinta sisältävien formulaatioiden viskositeetin pienenemistä lisättäessä formulaatioon sävytteitä tai pinta-aktiivisia aineita;

35

* parantamaan varsinaisen assosioituvan sakeuttimen tehokkuutta, mikä siten vähentää sitä sakeuttimen määrää, joka tarvitaan tietyn viskositeetin aikaansaamiseksi maaliin;

* vähentämään vaahtoamista maalissa, jossa käytetään assosioituvaa sakeutinta tai josta tämä puuttuu, mikä on erityisen haluttua maalia telalla levitettäessä; ja

5 * vähentämään pinta-aktiivisten aineiden aiheuttamia värjäytymisongelmia joissakin formulaatioissa.

Kyky purkaa metyyli- β -syklodekstriini kompleksistaan hydrofobisen assosioituvan sakeuttimen kanssa on aivan yhtä tärkeä kuin metyyli- β -syklodekstriinin kyky ensimmäisessä vaiheessa absorboitua assosioituvaan sakeuttimeen tai muodostaa kompleksi sen kanssa. Ratkaisevaa sellaisen sakeuttimen toiminnalle, jonka on määrä saada aikaan viskositeetin lisääntyminen siinä vesipitoisessa järjestelmässä, johon assosioituvan sakeuttimen liuosta lisätään, on se, että syklodekstriini purkautuu assosioituvan sakeutinmolekyylin pinnalla olevan hydrofobisen ryhmän kanssa muodostamistaan komplekseista tai desorboituu näistä. Olemme tehneet sen havainnon, että metyyli- β -syklodekstriini desorboituu vaikeuksitta hydrofobisista assosioituvista sakeuttimista tai se purkautuu näiden kanssa muodostamistaan komplekseista lisäämällä seokseen yksinkertaisesti materiaalia, jolla on affiniteettia syklodekstriiniä kohtaan. Olemme tehneet sen tätä kysymystä koskevan havainnon, että syklodekstriinin irrottamiseen komplekseistaan tai sen desorptioon voidaan käyttää vesipitoisissa päällystysjärjestelmissä yleisesti esiintyviä tavanomaisia pinta-aktiivisia aineita, joihin kuuluvat anioniset pinta-aktiiviset aineet, kuten natriumlauryylisulfaatti, ionittumattomat pinta-aktiiviset aineet, kuten Igepal® CO-660 (nonyylifenolin 10-moolinen etoksylaatti), ja kationiset pinta-aktiiviset aineet. Tähän tarkoitukseen voidaan myös käyttää muita vesiliukoisia orgaanisia liuottimia, kuten esimerkiksi etanolia ja Texanol®-liuotinta, mutta nämä eivät ole edullisia. Tässä keksinnössä on tehty se löytö, että on edullista käyttää noin yksi mooli kompleksia purkavaa ainetta yhtä assosioituvan sakeutinliuokseen lisättyä metyyli- β -syklo-

dekstriinimoolia kohti, jotta desorptio tai kompleksin purkautuminen tapahtuisi täydellisesti.

5 Kompleksit ovat sekä muodostettavissa että purettavissa vaikeuksitta lisäämällä lähtöaineet seokseen sitä samalla sekoittaen. Reaktiot tapahtuvat huoneenlämmössä eikä niissä tarvita mitään erityisiä puhdistus- tai erotusvaiheita. Tätä kompleksin purkautumistapahtumaa varten ei seokseen tarvitse lisätä uutta pinta-aktiivista ainetta: esimerkiksi formu-
10 loinnissa käytettyjen ja maalissa jo entuudestaan olevien pinta-aktiivisten aineiden on havaittu riittävän.

Maaliformulaatioiden laatijat voivat käyttää hyväksi syklo-
dekstriinien pinta-aktiivisia aineita kompleksoivaa vaiku-
15 tusta muidenkin kuin reologista käyttäytymistä muuttavien ominaisuuksien aikaansaamiseksi. Sävytettävien maalien formuloinnissa on formulaation koostumusta modifioitava erityisesti pinta-aktiivisten aineiden osalta sävytyspasta-
dispersion pysyvyyden säilyttämiseksi vaikuttamatta samalla
20 haitallisesti muiden komponenttien dispergoitumiseen. Jois-
sakin formulaatioissa tulee maalikomponenttien, kuten lateksisideaineen, mukana formulaatioon muiden komponenttien kanssa yhteensopimatonta pinta-aktiivista ainetta. Tämän korjaamiseksi lisätään formulaatioon muita pinta-aktiivisia
25 aineita järjestelmän saattamiseksi osiensa suhteen yhteen-
sopivaksi. Vaikkakin järjestelmän osat kyetään pinta-aktii-
visilla aineilla saamaan toistensa suhteen yhteensopiviksi,
ne voivat tuoda mukanaan formulaatiolle haitallisia vedelle
herkistäviä ja vaahdottumisominaisuuksia.
30 Metyyli- β -syklodekstriini on käyttökelpoinen parantamaan formulaation yhteensopivuutta sävytetähnan kanssa siten, ettei ylimääräisiä pinta-aktiivisia aineita tarvitse käyt-
tää.

35 Tätä keksintöä kuvataan seuraavaksi esimerkin avulla.

Esimerkki 1Veteen valmistetut sakeuttimet

Suoritettiin metyyli- β -syklodekstriiniä koskevia tutkimuksia sen osoittamiseksi, että se pienentää veteen valmistetun ja hydrofobisilla ryhmillä modifioidun sakeuttimen viskositeettiä paremmin kuin edullinen kaupallisesti saatavilla oleva hydroksietyylisyklodekstriini ja edullisin kaupallisesti saatavilla oleva hydroksipropyylisyklodekstriini.

4,9 grammaa kumpaakin syklodekstriinimateriaalia sekoitettiin 77,6 grammaan vettä ja seokseen lisättiin sitten 17,5 grammaa Acrysol® RM-8:aa, joka on kiinteässä muodossa olevaa hydrofobisilla ryhmillä modifioitua polyuretaanisakeutinta, minkä jälkeen seosta sekoitettiin. Tulokseksi saadusta seoksesta määritettiin sen viskositeetti pienellä leikkausvoimalla käyttäen Brookfield-viskosimetriä. Tulokset on raportoitu taulukossa 1.1 yksiköissä Pa·s ilmoitettuna.

Taulukko 1.1

	Viskositeetti
Metyyli- β -syklodekstriini (Wacker)	0,802
Vertailuesimerkit	
Hydroksipropyyli- α -syklodekstriini HP 0.6 (Wacker)	19,200
Hydroksipropyyli- β -syklodekstriini HP 0.9 (Wacker)	5,240
Hydroksipropyyli- β -syklodekstriini (amerikkalainen maissi)	2,820
Hydroksipropyyli- γ -syklodekstriini HP 0.6 (Wacker)	> 100,000

Esimerkki 2Maaliformulaatioihin valmistetut sakeuttimet

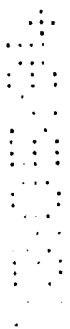
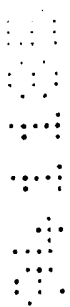
Formuloitiin maaleja käyttäen syklodekstriinimateriaaleilla kompleksoitua ja hydrofobisilla ryhmillä modifioitua sakeutinta sen osoittamiseksi, että metyyli- β -syklodekstriini

ei vaikuta haitallisesti maaliformulaation muihin ominaisuuksiin muihin syklodekstriinimateriaaleihin verrattuna.

5 Nämä maalit formuloitiin käyttäen taulukossa 2.1 esitettyjä ainesosia (määrät on ilmoitettu grammoina). Jauhatusseoksen ainesosat sekoitettiin ensin keskenään suurella nopeudella Cowles-liuotuslaitteessa olevassa astiassa, jonka jälkeen seokseen lisättiin kypsytykseoksen ainesosat, jotka sekoitettiin pienellä nopeudella. Syklodekstriinimateriaali ja 10 asianmukaisen määrä vettä sekoitettiin keskenään erillisessä astiassa, jonka jälkeen siihen lisättiin sakeutin ja seosta sekoitettiin, kunnes saatiin homogeeninen seos. Tämän jälkeen kompleksoitunut sakeutinseos lisättiin jauhatusseoksesta aineksista ja kypsytykseoksesta tehtyyn seokseen.

15

Maaliformulaatioissa oleva anioninen pinta-aktiivinen aine erotti riittävän hyvin syklodekstriinimateriaalit sakeuttimessa olevista komplekseistaan. Tämän vuoksi formulaatioihin ei tarvinnut lisätä ylimääräistä pinta-aktiivista ainetta.



Taulukko 2.1

Ainesosa	Maaali 1	Maaali 2*	Maaali 3*	Maaali 4*	Maaali 5*	Maaali 6*
Jauhatusseos						
5	Vesi	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00
	Kalvoa muodostava aine (propyleeniglykoli)	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
	Dispergointiaine (Tamol® SG-1) (35 %)	12,35	12,35	12,35	12,35	12,35
10	Vaahdonestoaine (Foamaster VL)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Titaniumdioksidi (Ti-Pure® R-900)	209,99	209,99	209,99	209,99	209,99
	Jatkeaine (ASP-170)	88,02	88,02	88,02	88,02	88,02
15	Kypsytysseos					
	Vesi	116,70	116,70	116,70	116,70	116,70
	Akryylilateksiemulsio (Rhoplex® AC-264) (60,5 % kiintoaineita)	378,00	378,00	378,00	378,00	378,00
20	Kalvoa muodostava aine (Texanol®) (2,2,4-trimetyyli-3-hydroksi- pentyyliasetatti)	11,43	11,43	11,43	11,43	11,43
25	Vaahdonestoaine (Foamaster VL)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
	Sakeutin/syklodekstriini					
	Hydrofobisilla ryhmillä modifioitu polyuretaanisakeutin (100 % kiintoaineita)	1,67	1,71	1,66	1,33	1,68
30	Vesi	132,58	132,27	132,33	132,69	131,52



Ainesosa	Maali 1	Maali 2*	Maali 3*	Maali 4*	Maali 5*	Maali 6*
Syklodekstriini (kiinteä laatu)						
Metyyli- β -syklodekstriini (Wacker)	0,41	-	-	-	-	-
Hydroksipropyli- α -syklodekstriini (Wacker)	-	0,48-	-	-	-	-
Hydroksipropyli- β -syklodekstriini (Wacker)	-	-	0,47	-	-	-
Hydroksipropyli- β -syklodekstriini (amerikkalainen maissi)	-	-	-	0,39	-	-
Hydroksipropyli- γ -syklodekstriini (Wacker)	-	-	-	-	0,37	-
Butyylikarbitoli	-	-	-	-	-	1,26

*Vertailuesimerkit

‡Kontrolli (syklodekstriiniä ei lisätty edeltäkäsän sakeuttimeen)

15

12

103346

Esimerkki 3Maaliformulaatioihin valmistettujen sakeuttimien tutkiminen

Suoritettiin useita tutkimuksia sen osoittamiseksi, että samalla kun tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan
 5 aikaan erinomainen viskositeetin rajoittuminen verrattuna muihin syklodekstriinimateriaaleihin, tämän keksinnön mukainen menetelmä ei vaikuta vahingollisesti maaliformulaation muihin ominaisuuksiin.

10 Tehokkuus

Syklodekstriinimateriaaliin kompleksoidun sakeuttimen tehokkuus arvioitiin määrittämällä se sakeuttimen määrä kuiva-
 aineena ilmoitettuna, joka tarvittiin sakeuttamaan
 15 380 litran suuruinen maaliformulaatioerä tavoitteeksi asetettuun noin 95 Krebs-yksikön suuruiseen stormer-viskositeettiin. Tehokkuuskokeiden tulokset on raportoitu taulukossa 3.1 kuiva-aineena ilmoitettuna.

ICI-viskositeetti

20 Maalien viskositeetti suurella leikkausvoimalla määritettynä määritettiin ICI-viskosimetriä käyttäen. Viskositeetti-määritykset on raportoitu taulukossa 3.1 yksiköissä Pa·s.

Leneta-juoksevuus

25 Tutkimuksessa määritettiin kunkin maalin juoksevuus ja tasoittuvuus. Kutakin maalia levitettiin 25 °C:ssa erillisille 12H-Leneta-alustoille, jotka asetettiin vaakasuoraan yön yli tehtävää kuivatusta varten. Kuivuneita alustoja
 verrattiin vertailustandardeihin Leneta Level-Luminator
 30 -laitteessa. Juoksevuus- ja tasoittuvuustulokset on raportoitu taulukossa 3.1 ilmoitettuna sen vertailustandardin numerona, joka parhaiten vastasi kunkin maalin ulkonäköä.

Leneta-valuminen

35 Tutkimuksessa määritettiin kunkin maalin valuminen. Kukin maali levitettiin 25 °C:ssa levitysraudalla omalle 12H-Leneta-alustalleen, jossa oli vesiliukoisella musteella

tehty viiva (piirretty kohtisuoraan alustan pituussuuntaa vastaan), ja alusta ripustettiin kuivumaan pystysuorassa asennossa yön yli. Kuivuneet alustat arvioitiin suurimpana paksuutena (mitattuna millimetreinä), jossa maalin valuma
5 vesiliukoisen musteviivan alapuolelle oli alle 0,5 senttimetriä. Valumistulokset on raportoitu taulukossa 3.1.

Kiilto (60° ja 85°)

Tutkimuksessa määritettiin kunkin maalin kiilto. Kutakin
10 maalia levitettiin levitysraudalla 5C-Leneta-alustalle käyttäen 0,076 mm Bird-kalvonlevitysrautaa ja alustoja kuivattiin vakiolämpötilassa ja kosteudessa 7 päivää. Kunkin maalin kiilto määritettiin Hunter-kiiltomittarilla 60°:ssa ja 85°:ssa ASTM D-523-89 tutkimusmenetelmän mukaisesti.
15 Kiiltotulokset on raportoitu taulukossa 3.1.

Sävytetahnapysyvyys

Kunkin maalin pysyvyys määritettiin Krebs-stormer-viskosimetrillä sekä ennen kuin niihin lisättiin nokimustasävytetahnaa, jonka pitoisuudeksi tuli 15 g/l, että tämän lisäyksen jälkeen. Viskositeettitulokset on raportoitu taulukossa
20 3.1.

Kestävyys nopeutetussa vanhennuksessa

25 Kunkin maalin kestävyys nopeutetussa vanhennuksessa määritettiin 10 päivää 60 °C:ssa suoritetun vanhennuksen alussa ja lopussa Krebs-stormer-viskosimetrillä. Viskositeettitulokset ja niiden muutos on raportoitu taulukossa 3.1.

Taulukko 3.1

	Maali 1	Maali 2*	Maali 3*	Maali 4*	Maali 5*	Maali 6*
5	Tehokkuus (kg kuiva-ainetta/1 000 l)	1,65	2,04	1,98	1,59	2,01
	Stormer-viskositeetti (KU)	93	96	96	96	96
	ICI-viskositeetti (Pa·s)	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06
	Leneta-juoksevuus	9	9	9	9	9
	Leneta-valuminen		0,2	0,2	0,2	2,2
10	Kiilto					
	60°	40	39	40	39	39
	85°	88	86	88	86	88
15	Sävytepyisyys					
	Stormer-viskositeetin alkulukema (KU)	101	106	106	106	106
	Stormer-viskositeetin loppulukema (KU)	80	83	83	83	93
	Muutos (KU)	-21	-23	-23	-23	-23
	Nopeutettu vanhennus					
	Stormer-viskositeetin alkulukema (KU)	101	106	106	106	106
	Stormer-viskositeetin loppulukema (KU)	109	110	109	110	118
	Muutos (KU)	+8	+4	+3	+4	+12

*Vertailuesimerkit

‡Kontrolli (syklodekstriiniä ei lisätty sakeuttimen kanssa esiseokseksi)

Patenttivaatimukset

1. Metyyli- β -syklodekstriinin käyttö hydrofobisia ryhmiä sisältävänä β -syklodekstriininä hydrofobisilla ryhmillä modifioitua sakeutinta sisältävän vesipitoisen järjestelmän viskositeetin palautuvaan pienentämiseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että vesipitoinen järjestelmä on maali.

3. Menetelmä hydrofobisilla ryhmillä modifioitua sakeutinta sisältävän vesipitoisen liuoksen viskositeetin palautuvaan pienentämiseen, joka menetelmä käsittää vaiheet, jotka ovat:

i) kompleksoidaan sakeuttimen pinnalla olevat hydrofobiset ryhmät ennakolta määrättyllä määrällä hydrofobisia ryhmiä sisältävää β -syklodekstriiniä;

ii) lisätään kompleksin muodostaneet sakeutin ja β -syklodekstriini sakeutettavaan vesipitoiseen järjestelmään; ja

iii) irrotetaan β -syklodekstriini sakeuttimen kanssa muodostamastaan kompleksista tai desorboidaan tämä siitä;

tunnettu siitä, että β -syklodekstriini on metyyli- β -syklodekstriini.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydrofobinen sakeutin on jokin hydrofobisilla ryhmillä modifioitu polyetoksyloitu uretaani, hydrofobisilla ryhmillä modifioitu alkaliliukoinen emulsio, hydrofobisilla ryhmillä modifioitu hydroksietyyliselluloosa tai hydrofobisilla ryhmillä modifioitu polyakryyliamidi.

5. Patenttivaatimusten 3 tai 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että metyyli- β -syklodekstriini irrotetaan sakeuttimesta hajottamalla kompleksi tai desorboidaan se lisäämällä en-

nakolta määrätty määrä anionista, ionittumatonta tai kationista pinta-aktiivista ainetta.

5 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pinta-aktiivista ainetta lisätään vesipitoiseen järjestelmään konsentraatioon, joka on yksi mooli yhtä metyyli- β -syklodekstriinimoolia kohti.

10 7. Patenttivaatimusten 3, 4, 5 tai 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesipitoinen järjestelmä on maali.

15 8. Maali tai jokin muu sakeutettu vesipitoinen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että se käsittää hydrofobisilla ryhmillä modifioitua sakeutinta ja viskositeettia rajoittavana β -syklodekstriininä hydrofobisia ryhmiä sisältävää metyyli- β -syklodekstriiniä.

Patentkrav

20 1. Användning av metyl- β -cyklodextrin som ett β -cyklodextrin med hydrofoba grupper för reversibel reducering av viskositeten för ett vattenbaserat system innehållande ett hydrofobiskt modifierat förtjockningsmedel.

25 2. Användning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att det vattenbaserade systemet är en färg.

30 3. Förfarande för att reversibelt reducera viskositeten för en vattenbaserad lösning innehållande ett hydrofobiskt modifierat förtjockningsmedel, vilket förfarande innefattar stegen att man:

i) komplexbinder de hydrofoba enheterna på förtjockningsmedlet med en förutbestämd mängd av ett β -cyklodextrin med hydrofoba grupper;

ii) sätter det bildade komplexet av förtjockningsmedel och β -cyklodextrin till ett vattenbaserat system som skall förtjockas;

5 iii) frigör β -cyklodextrinet från förtjockningsmedlet genom sönderdelning av komplexet eller genom desorption,

kännetecknat av att β -cyklodextrinet är metyl- β -cyklodextrin.

10

4. Förfarande enligt patentkrav 3, **kännetecknat** av att det hydrofoba förtjockningsmedlet väljes ur gruppen bestående av hydrofobiskt modifierade polyetoxilerade uretaner, hydrofobiskt modifierade alkalilösliga emulsioner, hydrofobiskt modifierad hydroxietylcellulosa och hydrofobiskt modifierade polyakrylamider.

15

5. Förfarande enligt patentkrav 3 eller 4, **kännetecknat** av att metyl- β -cyklodextrinet frisättes från förtjockningsmedlet genom sönderdelning av komplexet eller genom desorption via tillsats av en förutbestämd mängd av ett anjoniskt, non-joniskt eller katjoniskt ytaktivt ämne.

20

6. Förfarande enligt patentkrav 5, **kännetecknat** av att det ytaktiva ämnet sättes till det vattenbaserade systemet vid en koncentration av en mol per mol metyl- β -cyklodextrin.

25

7. Förfarande enligt patentkrav 3, 4, 5 eller 6, **kännetecknat** av att det vattenbaserade systemet är en färg.

30

8. Färg eller annat förtjockat vattenbaserat system, **kännetecknat** av att det innefattar hydrofobiskt modifierat förtjockningsmedel och metyl- β -cyklodextrin med hydrofoba grupper som viskositetshämmande β -cyklodextrin.

35