

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156136 B



(21) Patentansøgning nr.: 2393/79

(51) Int.Cl.⁴

C 08 F 2/50

C 08 F 20/00

(22) Indleveringsdag: 08 jun 1979

(41) Alm. tilgængelig: 10 dec 1979

(44) Fremlagt: 26 jun 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 09 jun 1978 FR 7817858

(71) Ansøger: *RHONE-POULENC INDUSTRIES; 22; avenue Montaigne; 75 Paris 8eme, FR

(72) Opfinder: Jean *Boutin; FR, Jean *Neel; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af vandopløselige acrylpolymerer ved ultraviolet bestråling

(56) Fremdragne publikationer

FR pat. nr. 2327258
NO pat. nr. 148850

(57) Sammendrag:

2393-79

Fremgangsmåde til fremstilling af polymerer ved photo-polymerisation, især ved UV-bestråling af umættede, olefiniske monomere i vandig opløsning med polyhydroxylerede tilsætningsmidler med mindst 2 sekundære alkoholgrupper, f.eks. sukkerarter eller gluconsyre eller gluconater, i nærværelse af photoinitiatorer. Photo-polymerisationen foregår ved bestråling af opløsningen på et endeløst bånd i op til 3 trin.

Denne fremgangsmåde i forbindelse med valget af tilsætningsmidlerne muliggør optimale egenskaber for de polymerer i henseende til anvendelsen som flokkuleringsmidler, dvs. hurtig og fuldstændig opløselighed i vand samtidig med højt grænseviskositetstal, selv under oparbejdning af udgangsmonomere med sædvanligvis uheldigt høje indhold af urenheder, f.eks. ved acrylamid udtrykt ved højt syretal.

UK 156136 B

- Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af vandopløselige organiske acrylpolymere ved ultraviolet bestråling, hvilke polymere i særlig grad er anvendelige som flokkuleringsmidler. Det er velkendt at fremstille flokkuleringsmidler ved foto-polymerisation af acrylmonomere, særligt af acrylamid, methacrylamid, acrylsyre eller methacrylsyre evt. i saltform og af kvaternære ammoniumsalte af dialkylamino-alkyl(meth)acrylater.
- Man kræver sædvanligvis af disse organiske polymere flokkuleringsmidler såvel som af de forskellige fremgangsmåder til fremstilling af disse en hel serie karakteristiske egenskaber, hvoraf visse ofte er modstridende: flokkuleringsmidlerne bør være opløselige i vand, de bør have en så høj molekylvægt som muligt (høj grænseviskositet); når de opløses i vand, er det så vidt muligt nødvendigt, at de ikke efterlader noget uopløseligt bundfald; deres opløsningshastighed i vand bør være så stor som muligt; det er nødvendigt at fremstille dem ved polymerisation af vandige opløsninger, der er så koncentreret som muligt med hensyn til monomer, for at fabriktionsanordningens produktivitet er god, men samtidigt er det nødvendigt at fjerne de kalorier, der frigøres under denne polymerisation for at holde foto-polymerisationsmiljøet ved en så lav temperatur som muligt for at undgå nedbrydning af molekylvægten og den eventuelle dannelse af fraktioner, der er uopløselige i vand; det er yderligere nødvendigt, at polymerisationen foregår indtil et så fremadskredet stadium som muligt, for at indholdet af tilbageblevne monomere i flokkuleringsmidlet er så lavt som muligt; endelig bør, dersom man benytter sig af til sætningsstoffer til foto-polymerisationen, disse være så vidt muligt uden lugt og ikke-toxiske. Endelig er det ønskværdigt, at pH-værdien af den opløsning, som underkastes foto-polymerisationen, ikke er for høj, særligt når den eller de anvendte monomere er følsomme over for forsæbning.

Det er allerede vanskeligt at gennemføre og kombinere alle disse formål, når de monomere er rene; men det bliver endnu vanskeligere med monomere, der indeholder urenheder.

- 5 Det er således, at acrylamid indeholder urenheder, i særdeleshed når det drejer sig om acrylamid, der stammer fra hydrolyse af acrylonitril og særligt fra hydrolyse ved hjælp af svovlsyre. Disse urenheder, hvis art endnu er ukendt, har normalt en sur karakter, hvilket tillader
10 at bedømme graden af forurening af den monomere ved at måle dens syretal. Det er dog ikke tilstrækkeligt at neutralisere den monomere, og derigennem at neutralisere urenhederne til fjernelse af disses ubehagelige virkninger, således at værdien af syretallet ikke angiver en absolut
15 værdi for renheden af acrylamidet.

Man måler syretallet ved neutralisation med 0,1 N natriumhydroxid (omslag markeret ved hjælp af phenolrødt) af en opløsning indeholdende 90 cm³ rent vand og 10 g acrylamid, og man udtrykker dette syretal i mg KOH, som er
20 nødvendigt til at neutralisere 1 g acrylamid.

- Stigningen i syretal af acrylamid (acrylamid stammende fra svovlsur hydrolyse af acrylonitril, og som ikke har undergået nogen særlig neutralisationsbehandling) ledsages af uheldige virkninger, som gør sig mere og mere gældende.
25 Disse uheldige virkninger har en tilbøjelighed til at vise sig først og fremmest ved en forlængelse af tiden for opløsningen i vand, men de kan gå helt op til dannelse af uopløselige geler. Med et syretal på 0,4 iagttaget man allerede betydelige uheldige virkninger; varigheden for opløsning af flokkuleringsmiddel i vand kan
30 forøges til 5 gange eller endog 10 gange simpelt hen ved at forøge syretallet nogle tiendedele enheder.

Disse uheldige virkninger iagttages ikke alene for de ovennævnte urenheder af acrylamid, men lige så vel for enhver anden slags urenhed i andre monomere. Acrylsyre indeholder således ofte acrolein, som har uheldige virkninger ved meget lave indhold: indvirkningen deraf er mærkbar allerede ved 5 ppm (parts per million) acrolein i acrylsyre. For monomere af typen kvaternære ammoniumforbindelser er der også andre skadelige urenheder; man har derfor foreslået fremgangsmåder til rensning af sådanne monomere (britisk patentskrift nr. 1 459 811).

Fremgangsmåder til fremstilling af polymere ved fotopolymerisation i tyndt lag på et bevægeligt underlag er omtalt i fransk patentskrift nr. 2 327 258 samt især i Norsk patentskrift nr. 148 850 (tilhørende ansøgeren). I disse eksempler på den kendte teknik omtales ikke anvendelsen af polyhydroxylerede forbindelser i den monomerblanding, der skal foto-polymeriseres, hvilken anvendelse ifølge den foreliggende opfindelse overraskende har vist sig at muliggøre en gunstig optimering af reaktionsbetingelserne med opnåelse af egnet, letopløseligt slutprodukt udvisende høje grænseviskositetstal.

Den foreliggende opfindelse har således til formål at tilvejebringe en forbedret fremgangsmåde til fremstilling af organiske polymere, der er anvendelige som flokkuleringsmidler.

Ved fremgangsmåden anvendes foto-polymerisation, og der opnås flokkuleringsmidler af høj kvalitet også i de tilfælde, hvor udgangsmonomerene ikke er meget rene.

Endvidere tilvejebringes en foto-polymerisations-fremgangsmåde for acrylholdige monomere, som ikke nødvendiggør anvendelsen af meget høje pH-værdier i den vandige opløsning af disse monomere, der underkastes foto-polymerisation, og man opnår flokkuleringsmidler, der er tilstrække-

ligt hurtigt opløselige i vand, og som ikke indeholder bestanddele, der er uopløselige i vand.

5 Endelig tilvejebringes tilsætningsmidler til polymerisation, som letter solubiliseringen af flokkuleringsmidlerne uden at man i væsentlig grad formindsker disse flokkuleringsmidlers molekylvægt, og dette selv når man anvender varierende og/eller betydelige mængder tilsætningsstoffer og monomere af meget varierende kvalitet.

10 Man har nu fundet, at man kan opnå dette formål ved hjælp af en hidtil ukendt fremgangsmåde, som udgør den foreliggende opfindelse.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning nævnte art, og opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

15 Som polyhydroxyleret forbindelse til foto-polymerisation af denne type anvender man sådanne, som yderligere indeholder i det samme molekyle en eller to carboxylsyregrupper (på syreform eller i form af et salt, dvs. et carboxylat) og ganske særligt sådanne, som tilhører sukkerarterne (eller oserne), særligt sådanne, 20 som indeholder 5 eller 6 carbonatomer; når det drejer sig om salte, foretrækker man alkaliske salte (inklusive NH_4^+), idet saltdannelsen for øvrigt kan udføres in situ i det medium, der underkastes foto-polymerisationen.

25 Blandt særligt anvendelige tilsætningsstoffer kan man således nævne sorbitol; saccharinsyre og gluconsyre og deres salte med natrium eller kalium eller ammonium; carboxymethylcellulose og diacid-stivelse.

30 Den ifølge opfindelsen anvendte mængde polyhydroxyleret tilsætningsstof er i almindelighed på mellem 0,1 og 20 vægt-%, fortrinsvis mellem 0,5 og 10 vægt-% i forhold til den samlede mængde af den eller de anvendte monomere.

Bestrålingens bølgelængde er fortrinsvis mellem 300 og 400 nm (UV-stråling).

Den fra begyndelsen ibrugtagne opløsning af monomer indeholder et middel til fremme af foto-polymerisation og eventuelt andre tilsætningsmidler til foto-polymerisation.

Som monomere, der er ganske særligt anvendelige til opfindelsens formål, kan man særligt nævne acrylamid, methacrylamid; acrylsyre, methacrylsyre, og disses salte eller estere, særligt alkalisaltene; og acrylater og methacrylater af aminoalkyler, idet disse forbindelser fortrinsvis er kvaterniserede og i påkommende tilfælde fortrinsvis indeholder 4-16 carbonatomer i den kvaterniserede aminoalkyldel; anvendelsen af disse monomere for sig selv eller i blanding fører til homopolymere eller copolymere flokkuleringsmidler, idet arten og de indbyrdes mængdeforhold af disse monomere selvfølgelig vælges således, at man opnår vandopløselige polymere; man kan således også anvende acrylonitril og methacrylonitril som monomere, men man foretrækker at begrænse deres indhold i forhold til de andre monomere til mindre end 3 vægt-%.

De foretrukne monomere er acrylamid, acrylsyre og disses alkaliske salte samt de kvaterniserede methacrylater af dialkylaminoalkyl (i form af chlorid eller sulfat).

Koncentrationen af den vandige monomeropløsning, der udsættes for foto-polymerisation, er i almindelighed på mellem 30 og 90 vægt-%.

Med acrylamid og acrylaterne er koncentrationen i almindelighed på mellem 30 og 70 %, fortrinsvis mellem 40 og 60 %.

Med saltene af kvaternære ammoniumforbindelser, særligt sådanne, der er afledt af methacrylater af aminoalkyler, er koncentrationen i almindelighed på mellem 40 og 90 vægt-%, fortrinsvis mellem 70 og 88 vægt-%.

- 5 Med acrylamid i forbindelse med kvaternære salte af methacrylater af aminoalkyler er koncentrationen af den vandige monomeropløsning i almindelighed på mellem 40 og 70 vægt-%, fortrinsvis mellem 45 og 65 %.

- 10 Forbindelserne, der fremmer foto-polymerisation, som ligeledes kaldes fotoinitiatorer, er af i sig selv velkendt type. Man kan særligt nævne diacetyl, dibenzoyl, benzophenon, benzoin og disses alkylethere, særligt disses ethere med methyl, ethyl, propyl og isopropyl. Indholdet af fotoinitiator i den oprindelige opløsning af monomer, der underkastes foto-polymerisation, er i almindelighed på mellem 0,005 og 1 vægt-% i forhold til den eller de anvendte monomere, fortrinsvis mellem 0,01 og 0,5 %. Man kan også anvende antraquinonholdige tilsætningsstoffer til foto-polymerisation som omtalt i fransk
- 15
- 20 patentskrift nr. 2 327 258.

- Det bevægelige bæremateriale, på hvilket man anbringer den vandige opløsning af monomer, der skal foto-polymeriseres, består i almindelighed af et endeløst bånd eller i visse tilfælde af flere på hinanden følgende endeløse bånd (idet bånd nr. 2 kun træder i funktion, efter at det foto-polymeriserede miljø er overgået til fast form). Tykkelsen af det lag vandig opløsning, der skal undergå foto-polymerisation, er i almindelighed på mellem 2 og 20 mm, fortrinsvis mellem 3 og 8 mm. Det bevægelige bæremateriale er fortrinsvis et vandskyende bæremateriale; blandt materialer, der er egnede som bærestof, kan nævnes polyperfluorolefiner (homo- eller copolymere), metaller, som kan være dækkede eller ikke af en vandskyende plastfilm, som f.eks. en polyesterfilm.
- 25
- 30

Med det formål at borttage den varme, der er dannet ved foto-polymerisationen, er det sædvanligt at køle det bevægelige bæremateriale til foto-polymerisationen. Denne køling sker mest bekvemt på den nedre overflade af det bevægelige bæremateriale fortrinsvis ved påsprøjtning af koldt vand. Man holder temperaturen i polymerisationsmiljøet lavere end ca. 70 °C, fortrinsvis lavere end 60 °C. Det er dog under tiden muligt at undlade at foretage en køling, særligt når en betydelig del af de monomere allerede er polymeriseret, f.eks. når indholdet af resterende monomer er mindre end 10%, fortrinsvis mindre end 2% (efter vægt i forhold til den samlede masse, der underkastes foto-polymerisation). pH-værdien af de vandige monomeropløsninger, der underkastes foto-polymerisation, er i almindelighed på mellem 4 og 13. Den helt bestemte værdi af pH afhænger af forskellige faktorer, særligt af de bestemte monomere, der arbejdes med, og af den molekylvægt, som man tilsigter, såvel som af de til de monomere knyttede urenheder. Ved at forhøje pH-værdien opnår man i almindelighed at undgå tværbinding med de højeste molekylvægte (idet tværbindingen medfører uopløselige fraktioner). En positiv side ved tilsætningsmidlerne ifølge den foreliggende opfindelse er, at de tillader anvendelsen af lavere pH-værdier end ved de hidtil kendte fremgangsmåder (for monomere af fastlagt art og koncentration, og når man forsøger mest effektivt at opnå polymere med de højest mulige molekylvægte; dette finder sted først og fremmest med de såkaldt anionaktive monomere, dvs. med kationbyttergrupper, idet den praktiske zone for pH-værdien sænkes fra 12-13 indtil 9-11,5).

Ifølge det, som er anført i det ovenstående, består den foreliggende opfindelse i, at man underkaster en vandig opløsning af monomere acrylforbindelser foto-polymerisation under de betingelser, som er blevet fastlagt. Det må dog forstås, og det er ganske klart, at

det er udelukkende i begyndelsen, at det miljø, der skal foto-polymeriseres, er i en tilstand af vandig opløsning og af den art og de koncentrationer, som er fastlagt ovenfor; efterhånden som foto-polymerisationen skrider frem, bliver foto-polymerisationsmediet derimod mere og mere viskøst, indtil det overgår i fast tilstand.

Selve foto-polymerisationen kan udføres i én eller flere faser; den atmosfære, der ligger over (dvs. som er placeret oven på) foto-polymerisationsmiljøet, er i almindelighed og fra begyndelsen befriet for oxygen, hvilket mest bekvemt opnås ved gennemskylning med en inert gas-art. Man kan dog også arbejde i nærvær af oxygen, særligt når man inkorporerer passende tilsætningsmidler i den opløsning, der skal foto-polymeriseres, eller når indholdet af ikke-polymeriseret monomer i foto-polymerisationsmiljøet er blevet ringe, f.eks. lavere end 10%, fortrinsvis lavere end 5% (efter vægt i forhold til den masse, der underkastes foto-polymerisation).

Man kan således gå videre med UV-bestrålingen, indtil foto-polymerisationen har ladet hovedmængden af de monomere forsvinde.

Ifølge en fordelagtig udførelsesform kan man belyse i flere faser. Man kan således i en første fase (1-20 minutter, fortrinsvis 3-7 minutter) belyse med UV-lys med bølgelængde på mellem 300 og 450 nm, idet middelstyrken af den aktive bestråling er på mellem 20 og 300 watt/m², og indholdet af oxygen i atmosfæren (som befinder sig oven over foto-polymerisationsmiljøet) er mindre end 5 volumenprocent, fortrinsvis mindre end 0,5%, og derpå i en anden fase (1-20 minutter, fortrinsvis 3-10 minutter) belyse med UV-lys med bølgelængde ligeledes på mellem 300 og 450 nm, hvis middelstyrke af aktiv stråling er på mellem 300 og 2000 watt/m², og hvor oxygenindholdet ligeledes er mindre end 5%, fortrinsvis mindre end 0,5%.

I påkommende tilfælde kan disse to faser kompletteres med en tredje fase (sædvanligvis 20 minutter til 3 timer, fortrinsvis 25 til 90 minutter) med bestråling af det dannede, ikke-flydende lag (hyppigst som en gummi), idet bestrålingen finder sted i luft uden køling af bærematerialet, medens de to første faser finder sted med køling af bærematerialet), og idet middelstyrken af den aktive stråling er på mellem 20 og 500 watt/m².

Ved en sådan fremgangsmåde, hvor man arbejder i tre trin, foretrækker man at befugte atmosfæren i alle trine, såvel når det drejer sig om en atmosfære uden oxygenindhold, som når det drejer sig om luft.

De efterfølgende eksempler belyser opfindelsen.

EKSEMPEL 1

I et opløsningskar fremstiller man en opløsning ved efter hinanden følgende tilsætning under omrøring af:

- . 65,25 kg ionbyttet vand
- . 47,5 kg acrylamid med syretal 0,6 (stammende fra svovlsyre-hydrolyse af acrylonitril)
- . 19,5 kg af en vandig opløsning af natriumhydroxid 50 vægt-%
- . 0,45 kg natriumgluconat.

Denne opløsning sættes til toppen af en blandingssøjle; i den samme søjle tilsætter man i søjlens top en fortyndet opløsning af natriumhydroxid indeholdende 30%, hvilket tillader regulering af pH-værdien til 10,5, i midten af søjlen med en hastighed på 137 cm³/time en opløsning af benzoinisopropylether i acrylsyre, i søjlens bund en tilstrækkelig mængde nitrogen til at holde indholdet af oxygen, der er opløst i den væske, der kommer fra søjlens bund, lavere end eller lig med 0,15 mg oxygen pr. liter opløsning.

Den afluftede, vandige opløsning af monomer udstrømmer kontinuerligt med en hastighed på 3 l/time på et rustfrit stålband, der er 48 cm bredt, og som bærer to ens sider for at undgå udstrømning til siderne. Derudover

5 er båndet let hældt i bevægelsesretningen for at undgå udstrømning af opløsningen mod bagenden. Den gasformige atmosfære oven over båndet er afgrænset af glasplader, og den er befriet for oxygen ved hjælp af en fugtig nitrogenstrøm. Metalbåndet bevæger sig med en hastighed

10 på ca. 24 cm pr. minut. Ved denne hastighed er tykkelsen af laget af monomer opløsning ca. 4,5 mm. Båndet, der på sin underside afkøles af 15 °C koldt vand, underkastes i en længde af 3,6 m en første fase af bestråling, der er således sammensat: på 165 cm anbringer man vin-

15 kelret på båndets bevægelsesretning og i en afstand på 10 cm derfra 23 lavtryks-kviksølvdamplamper, der hver har en elektrisk kraft på 40 watt (mærke Philips TLAK 40 w/05), hvilket svarer til i UV en middel modtaget effekt på ca. 80 watt/m², under hensyntagen til de forskellige svind; derpå følger en anden belysningsfase efter

20 den første, som er således sammensat: på de resterende 195 cm anbringes 4 højtryks-kviksølvdamplamper hver med en elektrisk effekt på 2000 watt (mærke Philips HTQ 7). Disse 4 lamper er anbragt i båndets bevægelsesretning,

25 hvilket svarer til i UV en effekt på ca. 400 watt/m². Varigheden af bestrålingsfaserne b og c er på ca. 15 minutter.

Man har følgende tabellariske fremstilling af kørslen:

	Bestrålings- længde	Overflade- temperatur	Produktets art
30	30 cm	18 °C	Tråddannende produkt
	60 cm	42 °C	Viskøst produkt
	90 cm	47 °C	Plastisk produkt
	120 cm	45 °C	Plastisk produkt
35	150 cm	32 °C	Plastisk produkt

Udtrykket "tråddannende produkt" betyder, at opløsningen har opnået en viskositet, der er tilstrækkelig høj til, at den løber langsomt som en olie uden at opdeles i dråber. Ved viskøst produkt forstår man en væske, der er i stand til at flyde, men i hvilken der ikke dannes luftbobler, dersom man rører den kraftigt med hånden. Ved plastisk produkt forstår man en gel, der har en gummiagtig konsistens.

Efter 15 minutters bestråling opnår man plastisk film, der kan fjernes fra båndet ved simpel aftrækning. Man gennemfører derpå en tredje bestrålingsfase i luft igennem 1 time, idet man anbringer den dannede film under en bestråling, der er identisk og af samme intensitet som den, der blev brugt på de første 165 cm af det rustfri bånd.

Filmen snittes derpå i stykker ved hjælp af en skæremaskine, tørres i 30 minutter ved ca. 85 °C og formales derpå til pulverform.

Dette pulver opløses fuldstændig i vand af stuetemperatur i løbet af 16 timer med en koncentration på 5 g/l polymer, og det udviser en grænseviskositet på 19 dl/g.

EKSEMPEL 2

Man gentager eksempel 1, idet man dog anvender et acrylamid med et syretal på 0,04 (i stedet for 0,6).

Man opnår efter formaling et pulver, der opløser sig i vand på tre timer (koncentration 5 g/l), og som har en grænseviskositet på 19 dl/g.

EKSEMPEL 3

I et opløsningskar fremstiller man en opløsning ud fra følgende bestanddele:

- . 78 kg ionbyttet vand
- . 72 kg acrylamid med syretal lig med 0,6 (acrylamid stammende fra svovlsyrehydrolyse af acrylonitril).
- 5 . 1,8 kg natriumgluconat.

Man gennemfører foto-polymerisation analogt med eksempel 1, med undtagelse af, at opløsningen af benzoinisopropylether tilsættes med en hastighed på $91 \text{ cm}^3/\text{time}$ (i stedet for 137), og at pH fastlægges på 10 (i stedet for 10,5).

Man opnår efter formalning et pulver, der opløser sig fuldstændigt på 24 timer (koncentration 5 g/l), og som udviser en grænseviskositet på 15 dl/g.

EKSEMPEL 4

- 15 Man gentager eksempel 3, men med følgende modifikation:
- . Acrylamid med et syretal på 0,04 (i stedet for 0,6).
 - . Man anvender kun 1,1 kg gluconat i stedet for 1,8 kg.
 - . Tilsætningshastigheden af benzoinisopropyletheren er $135 \text{ cm}^3/\text{time}$ (i stedet for 91).
 - 20 . pH reguleres til 9 (i stedet for 10).

Man opnår efter formalning et pulver, der opløser sig fuldstændigt i vand på 4 timer (koncentration 5 g/l); dets grænseviskositet er 15 dl/g.

EKSEMPEL 5

- 25 I et opløsningskar fremstiller man en opløsning baseret på følgende bestanddele:

- . 65,25 kg ionbyttet vand
- . 47,5 kg acrylamid (syretal: 0,2; dette acrylamid stammer fra syrehydrolyse af acrylonitril).
- . 17,55 kg uren acrylsyre (244 ppm hydroquinonmethyl-
5 ester; 3% dimer; 25 ppm acrolein; 9,2 ppm furfural; 15 ppm acetaldehyd; 0,1% myresyre; 0,6% eddikesyre; 0,5% propionsyre; svovlholdige forbindelser, hvis mængde udtrykt som svovl er 2,2 ppm).
- 10 . 19,5 kg vandig natriumhydroxidopløsning 50%
- . 0,45 kg natriumgluconat.

Man anvender den foto-polymerisationsfremgangsmåde, der er beskrevet i eksempel 1.

- 15 Man opnår et fuldstændigt vandopløseligt pulver (koncentration: 5 g/l) på 48 timer, og som har en grænseviskositet på 18,5 dl/g.

EKSEMPEL 6

I et opløsningskar fremstiller man en opløsning ud fra følgende bestanddele:

- 20 . 65,7 kg ionbyttet vand
- . 72,5 kg acrylamid med syretal lig med 0,2
- . 9,9 kg af handelsvaren ethyltrimethylammonium-methacrylatchlorid (koncentration af rent produkt: 85%, idet resten op til 100% hovedsageligt består af vand; dette handelsprodukt renses før anvendelsen i overensstemmelse med fremgangsmåden beskrevet i britisk patentskrift nr. 1 459 811)
- 25 . 1,9 kg natriumgluconat.

- 30 Man går frem med foto-polymerisationen analogt med den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde, idet man dog anvender følgende modifikationer:

- . Benzoinisopropyletheren opløses med koncentrationen 34 g/l i methanol, og denne opløsning sættes til den blanding, der skal polymeriseres, med en hastighed på $103 \text{ cm}^3/\text{time}$.
- 5 . pH-værdien reguleres til 8 ved hjælp af en ammoniakvandsopløsning indeholdende 10 vægt-% NH_4OH .
- . Efter 15 minutters foto-polymerisation analogt med eksempel 1 hakkes det dannede tynde lag i stykker og tørres derpå i 45 minutter ved 75°C , hvorpå det formales.
- 10

Det dannede pulver opløses på 1 time og 45 minutter i vand af stuetemperatur (koncentration: 5 g/l). Den polymeres grænseviskositet er ca. 10 dl/g, indholdet af resterende monomer er 0,15%.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af vandopløselige polymere ved bestråling ved hjælp af bølger med bølgelængde mellem 150 og 500 nm af et tyndt lag af en vandig opløsning af vandopløselige acrylmonomere indeholdende et middel til fremme af foto-polymerisering, hvilket tynde lag kontinuert aflejres på et bevægeligt underlag, k e n d e t e g n e t ved, at den vandige opløsning af de monomere yderligere indeholder en polyhydroxyleret forbindelse indeholdende mindst to sekundære alkoholgrupper og en eller to carboxylsyregrupper, enten i form af en syre eller i form af et salt.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte polyhydroxylerede forbindelse er en sukkerart, fortrinsvis indeholdende 5-6 carbonatomer.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte polyhydroxylerede forbindelse er valgt blandt gluconsyre og natrium-, kalium- eller ammoniumsalte deraf.
4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte mængde polyhydroxyleret forbindelse udgør mellem 0,1 og 20 %, fortrinsvis 0,5-10 %, i forhold til den samlede anvendte mængde monomer(e).
5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at den oprindelige vandige opløsning, der underkastes foto-polymerisation, har en monomerkoncentration på mellem 30 og 90 vægt-%, og ved, at de anvendte monomere er valgt blandt acrylamid, acrylsyre og dennes alkalisalte og kvaterniseret aminoalkylmethacrylat indeholdende 4-16 carbonatomer i den kvaternære aminoalkyldel.