

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162606 B

(21) Patentansøgning nr.: 3323/83

(51) Int.Cl.⁵

C 08 J 3/12

(22) Indleveringsdag: 19 jul 1983

B 01 J 2/30

(41) Alm. tilgængelig: 21 jan 1984

(44) Fremlagt: 18 nov 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 20 jul 1982 FR 8212611

(71) Ansøger: "RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES; "Les Miroirs" 18, avenue d'Alsace; 92400 Courbevoie, FR

(72) Opfinder: Jean *Boutin; FR

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

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af vandopløselige acrylpolymerfnug

(56) Fremdragne publikationer

FR off.g.skrift nr. 2109642, 2150973, 2242409, 2358503
CH off.g.skrift nr. 407545

(57) Sammen drag:

3323-83

Vandopløselige eller hydrophile acrylpolymerfnug i adskilt, ikke-sammenhengende tilstand fremstilles ud fra et gummiagtigt polymermateriale i form af bånd eller blokke ved mekanisk opdeling i en hakke- maskine under tilstedeværelse af et overskud af et konditioneringsmiddel såsom siliciumoxid eller lerarter i pulverform, der danner et overtræk på fnuggene. Produktet har en høj opløsningshastighed i vand og efterlader ikke klumper.

DK 162606 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af vandopløselige eller hydrofile acryl-polymerfnug, især af typen polyacrylamid. Opfindelsen angår ligeledes de ved en sådan fremgangsmåde op-
5 nåede fnug.

Vandopløselige acrylhomopolymere og acrylcopolymere med høj molekylvægt har fundet interessante anvendelsesområder i form af fortyndede vandige opløsninger deraf især som flokkuleringsmidler til behandling af
10 spildevand eller som fortykkelsesmidler inden for papirindustrien og petroleumsindustrien. Ved hydrofile acryl-copolymere forstår man stoffer, som er uopløselige i vand; men som er i stand til at absorbere vandige flydende væsker, sådanne copolymere er især anvendelige
15 som vand-tilbageholdelsesmidler inden for landbruget, havebruget eller blomsterdyrkningen.

Man kan opnå disse polymere ved polymerisation i vandig opløsning af acrylholdige monomere. Den polymere foreligger ved denne type fremgangsmåde i form af folier,
20 plader eller blokke af en fast gel med plastisk og gummiagtig konsistens, som derpå kan skæres i stykker eller hakkes ved hjælp af en særlig anordning af ekstruderingsstype eller en såkaldt kødhakkemaskine.

Det er ikke muligt direkte at afsække den polymere i
25 form af en afskåret eller hakket gel, eftersom de klæbende og gummiagtige enkeltstykker ville klæbe sig sammen og sammensvejses under oplagringen. Gelerne afvandes derpå i almindelighed, de tørres og formales til et fint pulver. Men tørring og formaling er behandlinger, som
30 er kostbare med hensyn til investering og driftsudgifter, og de kan medføre en forringelse af de polymere. Når det drejer sig om vandopløselige polymere udtrykker forringelsen sig ved en formindskelse af viskositeten i

opløsning og/eller ved dannelsen af mikrogeler, der er uopløselige, dersom man ikke har taget tilstrækkelige forholdsregler. Derudover indeholder det tørrede og formalede pulver meget små partikler, som giver anledning til støvdannelse, og som har en tendens til at danne klumper, som er vanskelige at opløse, når man fremstiller vandige opløsninger.

Man har tidligere foreslået forskellige behandlinger af geler eller af polyacrylholdige pulvere med den hensigt at undgå sammenkitningen, at reducere støvdannelsen eller at forbedre flydeegenskaberne og/eller opløsningshastigheden i vand. I USA patentskrift nr. 4 080 358 omtales således, at man kan blande polyacrylamider i fint fordelt stand med en poly(alkylen)glycol og et anti-klumpningsmiddel, såsom et siliciumoxid eller et silicat. Antiklumpningsmidlet tilsættes efter tørring af gelen og sigtning til en passende kornstørrelse. I fransk patentskrift nr. 2 368 503 omtales, at man kan afhjælpe de sammenklæbende egenskaber af overfladen på en hydrogel af polyamidtypen ved overtræk med en fedtsyre eller alkalimetalsaltet deraf. Fedtsyren anvendes i en mængde på ca. 0,01 % og den kan tilsættes under polymerisationstrinnet eller ved pudring eller forstøvning på gelen enten før formalingen eller efter formalingen. Det præciseres her, at den opnåede effekt er stort set den samme uafhængig af den anvendte metode. Gelpartiklerne tørres efter formalingen.

Man formaler ifølge en anden kendt fremgangsmåde (fransk patentskrift nr. 2 150 973) polyacrylamidgeler på stabil form, som ikke er sammenklæbende, og som indeholder 40-90% vand, hvorpå man pudrer dem med en organisk eller uorganisk forbindelse, såsom en af stivelsesarterne, dextrin, et silicat, en lerart eller aktiveret siliciumoxid.

Ved disse fremgangsmåder kan man ikke direkte ved udtagningen fra apparatet til formaling af gelen opnå granulater, der ikke er klæbende, og som har små dimensioner.

- 5 Den foreliggende opfindelse angår således en fremgangsmåde til opnåelse af vandopløselige eller hydrofile polymergeler i form af fnug med små dimensioner, som let lader sig afsække, og som ikke agglomereres under oplagringen.
- 10 Det er et andet formål med opfindelsen at tilvejebringe en vandopløselig polymer, som ikke danner støv, som er let dispergerbar i vand, og som opløser sig hurtigt uden dannelse af klumper eller af uopløselige mikrogeler.
- 15 Man har nu overraskende fundet en fremgangsmåde som tillader opnåelse af vandopløselige eller hydrofile polymere i form af fnug ud fra folier, plader eller blokke af gummiagtige geler, uden at det er nødvendigt at gå igennem en tørring og en derpå følgende formaling.
- 20 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man hakker den gummiagtige gel i et ophugningsapparat i nærvær af et fast, organisk eller uorganisk konditioneringsmiddel på partikelform i et vægtforhold mellem 5 og 40 vægt-% i forhold til gelens vægt således, at man
- 25 ved udgangen af apparatet opnår en blanding bestående af fnug af polymergel, som er omgivet af konditioneringsmidlet samt af et overskud af konditioneringsmidlet i pulverform.
- Man har ganske uventet fundet, at polymergelerne kun kunne opnås i form af et granulat, som var letflydende og
- 30 ikke agglomererende, dersom gelen blev hakket i nærvær af konditioneringsmidlet i et overskud i forhold til den

mængde, som er nødvendig til indhylning af partiklerne. Dersom konditioneringsmidlet inkorporeres ved polymerisationen eller efter hakningen eller i en utilstrækkelig mængde, lykkes det ikke at opnå gelen i
5 form af adskilte granulater, der ikke klumper sig sammen. Man adskiller på fordelagtig måde det overskydende pulver fra polymerfnuggene ved sigtning.

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse lader sig anvende på acrylpolymergeler, som er opnået ved
10 polymerisation eller copolymerisation i vandig opløsning af acrylholdige monomere ved en hvilken som helst kendt fremgangsmåde. Man foretrækker polymerisationsfremgangsmåder under bestråling, som tillader opnåelse af høje molekylvægte. Den er især velegnet til geler,
15 der opnås ved fotopolymerisation i et tyndt lag på et hydrofobt bærestof i nærvær af en fotoinitiator. Med hensyn til fremstillingen henvises til de franske patent-skrifter og patentansøgningsskrifter nr. 2 348 227, 2 428 054 og 2 453 185.

20 Man kan som acrylholdige monomere især nævne acrylamid, methacrylamid, natrium-2-acrylamid-2-methylpropansulfonat, acrylonitril, methacrylonitril, acrylsyre, methacrylsyre såvel som salte eller estere deraf, aminoalkylacrylater og -methacrylater, som eventuelt er kvaterniserede samt blandinger deraf. Arten og andelen af de
25 monomere, katalysatortypen, initiatortypen og/eller bestrålingens varighed skal naturligvis vælges således, at man opnår en vandopløselig eller hydrofil polymer i overensstemmelse med den påtænkte anvendelse. De vandopløselige polymeres molekylvægt er i almindelighed større
30 end 1 million, fortrinsvis større end 3 millioner.

De hydrofile copolymere er afledt af de samme monomere, men de er svagt tværbundne på en inden for fagområdet

velkendt måde ved bestråling af disse polymere eller ved inkorporering i blandingen af de monomere, der skal polymeriseres, af en polyfunktionel tværbindende monomer, såsom f.eks. diethylenglycoldivinylether, divinylbenzen, N,N'-methylenbisacrylamid eller methyrolacrylamid. Mængden af tværbindingsmiddel er sædvanligvis mellem 0,025 og 2 % i forhold til den samlede vægt af de monomere. Tværbindingsgraden bør være tilstrækkelig høj til, at de derved fremkomne polymere er uopløselige i vand og til, at de i kraftig udstrækning kvælder op med vand.

Koncentrationen af den polymere i de gummiagtige geler kan afhængig af arten af de monomere variere mellem 20 og 85 vægt%. Koncentrationen er særlig på mellem 20 og 60 %, fortrinsvis mellem 40 og 50 % for anioniske og ikke-ioniske polymere, samt mellem 40 og 85 %, fortrinsvis mellem 40 og 75 % for kationiske polymere.

Det ved fremgangsmåden anvendte konditioneringsmiddel er en pulverformig substans, som kan være organisk eller uorganisk, som er inert over for den polymere, som er i stand til at absorbere eller fremkalde optagelsen af fugtighed, og som har en god dækningsevne. Man kan f.eks. anvende siliciumoxider, silicater, aluminiumoxider, stivelsesarter eller fedtsyrer.

Man kan ligeledes anvende udfældede siliciumoxider, der foreligger i form af fine partikler med stor overflade. Man anvender fortrinsvis siliciumoxider, der har en specifik overflade målt efter BET-systemet på mellem 200 og 400 m²/g, en partikeldiameter af elementarpartikler på mellem 20 og 80 nm, en middeldiameter af agglomeraterne mindre end 100 µm samt en tilsyneladende massefylde for produktet i sammenrystet tilstand mindre end 0,25, fortrinsvis mindre end 0,20.

Man kan ligeledes anvende syntetiske eller naturlige aluminiumoxidhydrater eller tørrede aluminiumoxidgeler af typen böhmit, som har en overflade på 200 til 400 m²/g og porer på 5 til 10 nm.

- 5 Man kan endelig anvende silicater, såsom hydratiserede aluminiumsilicater i form af lerarter, syntetiske eller naturlige zeoliter. Som eksempler på lerarter, der lader sig anvende, kan især nævnes attapulgit, sepiolit, bentonit og vermiculit.
- 10 Konditioneringsmidlet kan endelig være en organisk forbindelse, såsom f.eks. en af stivelsesarterne eller et stivelsesderivat, en fedtsyre eller alkalimetalsalte deraf.

- Blandt alle disse produkter foretrækker man siliciumoxider og lerarter, som har en høj vandabsorptionsevne.
- 15

- Mængden af konditioneringsmiddel i forhold til polymergelen vil variere afhængig af arten og mængden af tørstof i gelen, af arten og af kornstørrelsesfordelingen i konditioneringsmidlet samt af de fnugdimensioner, som man ønsker at opnå. Det er som tidligere anført overordentligt vigtigt at have et overskud af konditioneringsmidlet i forhold til den mængde, som vil klæbe fast til gelfnuggene. Man vil let kunne bestemme den mængde, som er nødvendig i hvert enkelt tilfælde, ved hjælp af
- 20 nogle forudgående forsøg. Mængden er alment betragtet på mellem 5 og 40 vægt pct. i forhold til gelens vægt, man anvender fortrinsvis 15 til 35 g konditioneringsmiddel pr. 100 g gel.
- 25

- Ved gennemførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen går
- 30 man frem på følgende måde: polymergelen i form af et bånd eller af klumper af større dimensioner indføres i et op-

hugningsapparat samtidig med konditioneringsmidlet i pulverform. Man kan alternativt forud sammenblende gelen og pulveret eller pudre konditioneringsmidlet over mindst én af det gummiagtige båndes to overflader, og derpå indføre blandingen i ophugningsapparatet. Man kan arbejde med en hakkemaskine af kødhakke-maskinetypen bestående af en Archimedes' skrue af metal, der roterer i en cylinder, således at de ydre dele af skruegangen er ganske tæt på cylinderens indre overflader, hvori skruen befinder sig uden at røre ved cylinderen. Skruen tvinger den gummiagtige gel mod en gennemhullet plade med et stort antal huller, der tjener som mundstykke for det sammenæltede produkt. Ekstrudering lettes ved knive, der er fastgjort til skruen, og som drejer sig mod den gennemhullede plade. Den forreste del af hakkemaskinen kan være afkølet for at formindske den opvarmning, der skabes ved friktionen mellem knivene og mundstykket og ved trykket af gelen mod de forskellige dele af hakkemaskinen. Mundstykkehullernes diameter er mellem 1 og 10 mm, i almindelighed mellem 2 og 8 mm, fortrinsvis mellem 4 og 6 mm.

Den ved udgangen fra apparatet opnåede blanding består af på den ene side fuldstændigt adskilte fnug af gel, som er indhyllet med pulveret af konditioneringsmidlet, og på den anden side med overskud af pulveret. Denne blanding kan direkte opsækkes.

Ved en foretrukken udførelsesform sigtes den blanding, som indvindes ved udgangen af hakkemaskinen, over et netværk, hvis maskeåbning er lig med eller mindre end 0,5 mm. Det overskydende konditioneringsmiddel, som eventuelt indeholder en lille del polymer, kan recirkuleres til hakkemaskinen.

Fremgangsmåden kan gennemføres kontinuert sammen med polymerisationsfremgangsmåden eller diskontinuert.

Det således opnåede produkt foreligger i form af sprængte polymere korn eller fnug, som er dækket med en
5 tynd fastklæbende hud af konditioneringsmidlet. Mængden af beklædningsmiddel er i almindelighed på mellem 1 og 20 vægt pct.. Middelpartikeldimensionerne er på mellem ca. 0,3 og 8 mm, fortrinsvis mellem 0,5 og 5 mm, mest fortrinsvis mellem 1 og 4 mm. Fnuggene af vandop-
10 løselig gel dispergeres på grund af deres dimensioner let i vand, og de opløses uden dannelse af klumper.

Fordelene ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er især muligheden af, at man let kan fremstille gelfnug med små dimensioner, som ikke klæber sig sammen, uden nød-
15 vendigheden af en tørring og en formaling, der som konsekvens kunne have en delvis nedbrydning af den polymere.

De efterfølgende eksempler belyser opfindelsen:

EKSEMPEL 1

20 Fremstilling af vandopløselig gel

Man fremstiller følgende opløsning:

	vand	130,1 g
	acrylsyre	35,2 g
	NaOH 50 %	39 g
25	acrylamid	95,3 g
	natriumgluconat	1,6 g

Man tilsætter beskyttet mod lyset 0,4 ml af en benzildimethylacetalopløsning indeholdende 34 g/liter acrylsyre.

pH reguleres til 12,5 med natriumhydroxid. Opløsningen befries for oxygen med en nitrogenstrøm. Opløsningen udhældes på en flad plade af rustfrit stål med længden 36 cm, bredden 15 cm og omgivet af kanter på 1 cm, således at der dannes et lag på 5,2 mm. Den gasformige atmosfære, som befinder sig oven over det flydende lag, og som afgrænses med en glasplade, er forinden tilførelsen af væskeblandingen blevet befriet for oxygen med en fugtig nitrogenstrøm. Det flydende lag underkastes i 15 minutter bestråling med tre ultraviolette lamper med aktinisk lys (typen Philipps TLDAK 30W05). Lampernes styrke forøges progressivt fra 400 W/m² til 1200 W/m². Pladen køles nedefra ved påsprøjtning af vand under bestrålingen. Efter 15 minutters bestråling opnår man et lag af en gummiagtig gel med tykkelsen 5,2 mm og indeholdende 47,5 vægt pct. tørstof.

Denne behandling gentages adskillige gange.

Det således opnåede gummiagtige lag afskæres i strimler på ca. 4 x 5 x 0,52 cm. Man blander i en beholder af rustfrit stål 600 g af strimlerne og 180 g udfældet siliciumoxid med en specifik overflade efter BET på 250 m²/g, en primær-partikelstørrelse på 22,5 nm, en diameter af de tertiære agglomerater på 70 µm samt en tilsyneladende massefylde for produktet i sammenrystet tilstand på 0,19 (TIXOSIL 38A fra firmaet Rhone-Poulenc).

Blandingen tilføres langsomt en kødhakkemaskine udrustet med en Archimedes' skrue med en længde på 12 cm og en diameter på 4,9 til 4,2 cm, samt et mundstykke på 7 cm diameter med huller på 4 mm. Hakkemaskinens temperatur holdes på 23-25 °C ved hjælp af komprimeret luft.

Man indvinder sprængte polymergelfnug, som er adskilt fra hverandre og ikke klæber sammen. Man måler på den

således opnåede blanding kornstørrelsens fordeling ved hjælp af standardsigter efter AFNOR, hvis maskevidde varierer mellem 40 og 4000 μm . I hver af de således opnåede fraktioner bestemmer man procentindholdet af siliciumoxid ved måling af silicium (røntgen-fluorescens), procentindholdet af polymer ved måling af carbonindholdet (mikroelementaranalyse) samt procentindholdet af vand ved vægttabet ved 105 °C.

De opnåede resultater er vist i tabel I.

TABEL I

Fraktionens dimensioner i μm	Vægt%	%SiO ₂	%Vand	% Polymer
Større end 4000	0	—	—	—
Mellem 3150 og 4000	0,94	—	42,6	—
Mellem 2500 og 3150	10,73	4,1	44,1	51,3
Mellem 2000 og 2500	17,97	9	44,5	46,5
Mellem 1600 og 2000	13,95	5,7	43,5	48,2
Mellem 1000 og 1600	24,52	10,5	43	46
Mellem 500 og 1000	11,45	13,67	42,9	43,4
=====				
Mellem 100 og 500	12,02	56,6	27,9	13,2
Mellem 40 og 100	7,61	77,0	18,3	3
Mindre end 40	0,81	—	—	—

Den del, der er mindre end 500 μm (20,44 %) består i hovedsagen af siliciumoxid. Den del, der er større end 500 μm (79,56 %) består af gel indeholdende i gennemsnit 47 % polymer, 44 % vand og 9 % siliciumoxid.

- 5 For at kunne bedømme opløsningshastigheden, anbringer man 5,75 g af hver fraktion i et bægerglas indeholdende

500 ml demineraliseret vand under omrøring med en magnetomrører. Man måler den tid, der er nødvendig for at udvikle den maksimale viskositet, som svarer til den tid, der er nødvendig til opløsningen. Målingerne gennemføres ved 20 °C ved hjælp af et såkaldt BROOKFIELD viskosimeter model RVT med en omdrejningshastighed på 10 omdr./min. og med legeme nr. 1, 2, 3 eller 4 afhængig af viskositeten. De opnåede resultater fremgår af tabel II.

TABEL II

Viskositet i mPa x s

Tid i minutter	Fraktion 2000-2500 μm	Fraktion 1600-2000 μm	Fraktion 1000-1600 μm	Fraktion 500-1000 μm
10	140	300	1800	2000
25	700	3600	3500	3500
50	3700	7000	4400	3500
75	5500	7300	4300	3300
100	5300	7100	4100	3100

10 EKSEMPEL 2

Man fremstiller analogt med eksempel 1 to gummiagtige gelplader. Pladerne opdeles i tre dele på hver 200 g.

200 g hakkes på samme måde som i eksempel 1, dog uden siliciumoxid. Det hakkede kontrolprodukt foreligger som

bånd, der klæber sig sammen.

200 g hakkes ligeledes uden siliciumoxid, hvorpå det tørres i 1 time ved 70 °C i en ventileret ovn samt formales. Man opnår et kontrolpulver.

- 5 200 g overtrækkes på to overflader med 2 g neutral natriumsulfit, hvorpå det hakkes i nærvær af 60 g siliciumoxid TIXOSIL 38 A. Produktet sigtes med maskevidden 500 μ m.

- 10 Man fremstiller ganske analogt med det forudgående eksempel opløsninger med et indhold udtrykt efter vægt på 0,5 % polymer, og man måler BROOKFIELD-viskositeten for opløsningerne, hvortil man sætter 5 % natriumchlorid. Opløsningstiden for det hakkede kontrolprodukt er 24 timer; opløsningens viskositet er 290 mPa x s.
- 15 For kontrolpulveret og for produktet ifølge opfindelsen opnår man en fuldstændig opløsning efter henholdsvis 1 times og 4 timers forløb; viskositeten er imidlertid 240 mPa x s for kontrolpulveret og 310 mPa x s for produktet ifølge opfindelsen.

- 20 De tre produkter opsækkes separat og man udøver på hver prøve et tryk på 2×10^4 Pa. Efter 5 timers udsættelse for tryk danner det hakkede kontrolprodukt en gummiagtig blok, pulverkontrolproduktet og fnuggene ifølge opfindelsen er stadig flydende.

- 25 EKSEMPEL 3 (Sammenligningseksempel)

- 200 g gummiagtig plade fremstillet analogt med eksempel 1 hakkes i en hakkemaskine, der er udstyret med et mundstykke på 4 mm. Man blander med hånden den hakkede gel med 60 g siliciumoxid TIXOSIL 38 A. Man opnår en blanding
- 30 af gummiagtige snore og siliciumoxid. Denne blanding til-

sættes kødhakkemaskinen. Man opnår påny bånd, der klæber sig sammen.

EKSEMPEL 4

Man fremstiller gelplader og opskærer dem i strimler
5 som beskrevet i eksempel 1. Man blander 600 g strimler og 180 g siliciumoxid TIXOSIL 38 A. Denne blanding tilsættes i løbet af 24 minutter til hakkemaskinen, der er udstyret med et mundstykke på 6 mm. Hakkemaskinens forreste del køles kontinuert med en
10 strøm af koldt vand, som cirkulerer i det indre. Der sigtes ved 500 μ m (forsøg A).

Behandlingen gentages på en sådan måde, at man i alt har mindst 180 g af et pulver med en kornstørrelse mindre end 500 μ m. I de efterfølgende forsøg tilbageføres
15 føres 180 g af fraktionen mindre end 500 μ m fra det forudgående forsøg sammen med 600 g strimler af gel, og man sigter (forsøgene B til E).

Analysen for hver af fraktionerne er anført i de efterfølgende tabeller III og IV, idet procentandelene er udtrykt i vægtprocent.
20

TABEL III

Fraktioner større end 500 μm

-	Forsøg A	Forsøg B	Forsøg C	Forsøg D	Forsøg E
Mængde i %	76	79	80	80	80
Polymer %	50,5	48,4	47,9	50,0	50,2
SiO ₂ %	2,96	3,92	3,66	1,5	1,4
Vand %	46,3	46,9	47,8	47,9	46,7
BROOKFIELD viskositet Opløsning med 9,3 g/l	4250	4150	4050	4100	4000

TABEL IV

Fraktioner mindre end 500 μm

-	Forsøg A	Forsøg B	Forsøg C	Forsøg D	Forsøg E
Mængde i %	24	21	20	20	20
Polymer %	3,3	5,7	9,4	13,2	16,2
SiO ₂ %	74,8	65,15	59,8	57,0	50,35
Vand %	19,1	23,0	25,8	26,5	27,4

Kornstørrelsesfordelingen for de fem fraktioner, der er større end 500 μm , er som følger:

TABEL V

Dimensioner i μm	Forsøg A	Forsøg B	Forsøg C	Forsøg D	Forsøg E
> 4000	15,28	17,0	16,12	17,3	18,2
Mellem 3150 og 4000	29,33	30,2	28,23	29,9	30,4
Mellem 1000 og 3150	51,42	49,1	50,89	48,6	47,2
Mellem 500 og 1000	3,97	3,7	4,76	4,2	4,2

De fem produkter har stort set den samme kornstørrelsesfordeling, idet 77-81 % af partiklerne befinder sig mellem 1 og 4 mm.

De fem fraktioner, der er større end 500 μm , anbringes separat i fem sække, på hvilke man påfører et tryk på 2×10^4 Pa. Efter 5 dages presning forbliver fnuggene i flydende tilstand.

10 EKSEMPEL 5

Man blander 600 g strimler, der er opnået analogt med eksempel 1, med 180 g af forskellige konditioneringsmidler. Blandingen indføres i hakkemaskinen, der er udstyret med et mundstykke på 6 mm, som køles med koldt vand. Det hakkede produkt sigtes ved 500 μm . De opnåede procentandele

er anført i efterfølgende tabel VI.

Som konditioneringsmidler anvendes følgende:

Siliciumaluminater

5 bentonit af typen A (firmaet GADOR) - Aktiveret, kunstig, natriumlerart, der opkvælder, 95 % af partiklerne mindre end 74 μm ; tilsyneladende rumvægt 0,7,

bentonit F 50 (firmaet GADOR),

10 attapulgit - formalet fibros lerart, 95 % af partiklerne mindre end 40 μm , tilsyneladende rumvægt 0,2 (sammenrystet produkt).

Kartoffelstivelse (CELLOCOL LZ fra firmaet DOITTAU)

Stearinsyre

TABEL VI

	Mængde i %	
	% > 500 μm	% < 500 μm
Bentonit A	-	-
Bentonit F 50	-	-
Attapulgit	81,45	18,55
Stivelse	94,5	5,5
Stearinsyre	83	17

I samtlige tilfælde består det produkt, som forlader hakkemaskinen, af adskilte fnug, der ikke klæber sig sammen, i forbindelse med konditioneringspulveret i overskud.

- 5 For det med attapulgit beklædte produkt består 81 % af den fraktion, der er større end 500 μm , af partikler på mellem 1600 og 4000 μm .

EKSEMPEL 6

Man anvender i dette eksempel en kationisk polymergel.

- 10 Man fremstiller følgende opløsning:

	vand	155,0 g
	glycerin	3,1 g
	en opløsning af 20 % vand og 80 % ethyltrimethylammoniummethacrylat-chlorid	15,8 g
15	acrylamid	113,5 g
	adipinsyre	12,6 g

- 20 Man tilsætter under beskyttelse mod lys 1,31 ml af en opløsning indeholdende 8,66 g/l benzildimethylacetal pr. liter i en blanding 50/50 efter rumfang af methanol og isopropanol.

pH er på mellem 2,7 og 2,9. Opløsningen afgasses ved hjælp af nitrogen for at fjerne oxygen. Opløsningen udhældes på en stålplade analogt med eksempel 1.

- 25 Man udsætter den i 15 minutter for UV-bestråling analogt med eksempel 1, idet man dog progressivt går fra 800 W/m^2 til 1200 W/m^2 ; pladen afkøles under bestrålingen. Man opnår en gelplade indeholdende 43 vægt pct. tørstof.

I hakkemaskinen udstyret med et mundstykke på 6 mm, og hvis forreste del køles med vand, tilsætter man 600 g strimler med dimensionerne 4 x 5 x 0,52 cm samt 180 g siliciumoxid TIXOSIL 38 A i løbet af ca. 30 minutter.

- 5 Det ved udgangen fra hakkemaskinen opnåede produkt foreligger i form af korn, der ikke klæber sammen, og som kan anbringes i sække. Kornstørrelsesfordelingen er som følger:

	<u>Dimensioner i μm</u>	<u>% af samlet mængde</u>
10	>2000	46,7
	mellem 1000 og 2000	19,7
	mellem 500 og 1000	5,2
	mellem 100 og 500	12,9
	mindre end 100	15,5

15 EKSEMPEL 7 .

Man anvender en kationisk polymergel indeholdende 56,8 vægt pct. tørstof.

Der fremstilles følgende opløsning:

	vand	108,4 g
20	glycerin	4,0 g
	opløsning af 20 % vand og 80 % ethyltrimethylammoniummethacrylatchlorid	84,8 g
	acrylamid	102,8 g

- 25 Man tilsætter under beskyttelse mod lys 1,63 ml af en opløsning indeholdende 13,5 g benzildimethylacetal pr. liter af en blanding 50/50 efter rumfang af methanol og isopropanol.

Det naturlige pH på 2,5 opretholdes. Man afgasser med nitrogen til fjernelse af oxygen. Med opløsningen udstøbes der på ca. 5,2 mm tykkelse i en for oxygen befriet atmosfære på en plade af rustfrit stål, der forinden
5 er blevet beklædt med et tyndt lag "Cemulcat" K 2 SH fra firmaet SFOS. Der belyses i 15 minutter med 3 aktiniske lamper; effekten holdes på 1200 W/m^2 . Efter afkøling opskæres den således opnåede gummiagtige gelplade til bånd med dimensionerne $4 \times 5 \times 0,52 \text{ cm}$, og blandes sammen med
10 90 g siliciumoxid TIXOSIL 38 A.

Med denne blanding fødes hakkemaskinen, der er forsynet med et mundstykke på 6 mm, og hvis forreste del køles med vand.

15 Ved udgangen fra hakkemaskinen indvinder man efter sigtning ved maskevidden $500 \text{ } \mu\text{m}$ korn, der ikke klæber sammen, og som opløser sig hurtigt i vand, og som kan anbringes i sække, således som de foreligger.

EKSEMPEL 8

20 I dette eksempel varierer man arten og mængden af konditioneringsmiddel.

Man anvender en polymergel, der er fremstillet analogt med eksempel 1. Hakkemaskinen er udstyret med et mundstykke på 6 mm, og den forreste del er vandkølet.

25 TIXOSIL 33 J er et mikroniseret finkornet siliciumoxid der er hydratiseret, og som leveres af firmaet RHONE-POULENC, som svarer omtrent til formlen $10 \text{ SiO}_2 - 1 \text{ H}_2\text{O}$, $5 \text{ H}_2\text{O}$, med specifik overflade på $210 \text{ m}^2/\text{g}$, og med tilsyneladende rumvægt på 0,10 for det sammenrystede produkt. Middeldiameteren for agglomeraterne er $3 \text{ } \mu\text{m}$, og
30

middeldiameteren for elementærpartiklerne er 20 nm.

I efterfølgende tabel VII er anført sammensætningen og de opnåede resultater. Man ser, at dersom mængden af konditioneringsmiddel er utilstrækkelig, når man
5 ikke til at opnå en gel i form af adskilte korn, som er letflydende og ikke sammenklæbende.

TABEL VII

Produktets art	Mængde pr. 600 g strimler i g	Dimensioner		Udseende af det produkt, der forlader hakkemaskinen
		>500 μm %	<500 μm %	
Tixosil 38 A	90	88,2	11,8	adskilte korn, ikke-klæbende
Tixosil 38 A	45	95,8	4,2	adskilte korn, ikke-klæbende
Tixosil 38 A	22	-	-	Først adskilte korn, senere kontinuerede bånd
Tixosil 33 J	90	90,7	9,3	adskilte korn, ikke-klæbende
Tixosil 33 J	45	-	-	kontinuerede bånd

EKSEMPEL 9 Hydrofil gel

Man fremstiller følgende opløsning:

	vand	103,5 g
10	acrylsyre	44,4 g
	N,N'-methylenbis-acrylamid	0,3 g
	50 %ig NaOH	48,8 g
	acrylamid	103,5 g

Man tilsætter beskyttet mod lyset 0,32 ml af en opløsning af benzyldimethylacetat indeholdende 34 g/liter acrylsyre.

5 Opløsningen befries for oxygen med en nitrogenstrøm. Opløsningen udhældes på en flad plade af rustfrit stål med længden 36 cm, bredden 15 cm, og omgivet af kanter på 1 cm, således at der dannes et lag på 5,2 mm.

10 Den gasformige atmosfære oven over det flydende lag, som afgrænses ved hjælp af en glasplade, er forinden tilsætningen af den flydende blanding blevet befriet for oxygen ved hjælp af en fugtig nitrogenstrøm. Det flydende lag underkastes i 15 minutter bestråling med tre ultraviolette lamper af den aktiniske type (Philips TLDAK 30W05); effekten af lamperne stiger progressivt fra 400 W/m² til 1200 W/m². Pladen køles nedefra med vandstråler 15 under bestrålingen. Efter 15 minutters bestråling opnår man et kautsjukagtigt gellag på 5,2 mm tykkelse.

20 Det således opnåede kautsjukagtige lag afskæres i strimler på ca. 4 x 5 x 0,52 cm. Man blander i en beholder af rustfrit stål 300 g af strimlerne og 90 g attapulgit.

25 Blandingen sættes langsomt til en kødhakkemaskine udstyret med en 'Archimedes' snegl med en længde på 12 cm og en diameter på 4,9 - 4,2 cm, et mundstykke på 7 cm diameter med huller på 6 mm. Hakkemaskinens temperatur holdes ved 23-25 °C ved hjælp af komprimeret luft. Der sigtes ved maskevidden 500 μ m; den del, der er mindre end 500 μ m, recirkuleres.

30 Man opnår hvide, afsprængte fnug af polymergel, der er adskilt fra hverandre og ikke er sammenklæbende; fnugenes dimensioner varierer mellem 0,5 mm og 2,5 mm.

Produktet (fraktionen større end 500 μm) behandles med 100 gange sit rumfang vand i 3 minutter, hvorpå man filtrerer over en sigte på 160 μm , hvorefter man måler vægtforøgelsen, der er repræsentativ for opkvædningsgraden. Man opnår en opkvædningsgrad på 3400 g vand pr. 100 g af produktet.

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af vandopløselige eller hydrofile acrylpolymere i form af fnug med små dimensioner ud fra plader, folier eller blokke af en gummiagtig gel, k e n d e t e g n e t ved, at man i et op-
5 hugningsapparat hakker gelen i nærvær af et partikel-
formigt, fast, organisk eller uorganisk konditionerings-
middel i et vægtforhold mellem 5 og 40 vægt-% i forhold
til gelens vægt således at man ved apparatets udgang
opnår en blanding bestående af fnug af polymergelen,
10 der er indhyllt i konditioneringsmidlet, samt af over-
skydende konditioneringsmiddel i pulverform.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den polymere er en vandopløselig acrylamidhomo-
polymergel eller -copolymergel.
- 15 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den polymere er en hydrofil gel af tværbundne
acrylamid-copolymere.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at gelen er en copolymer af acrylamid, acrylsyre
20 og en polyfunktionel tværbindende monomer.
5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte gel stammer fra
en fotopolymerisationsproces i tyndt lag.
6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at polymerkoncentrationen i den
25 gummiagtige gel er mellem 20 og 85 vægt-%.
7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n-

d e t e g n e t ved, at det anvendte konditioneringsmiddel er valgt blandt siliciumoxider, silicater, alumina-ter, stivelsesarter og fede syrer.

5 8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at konditioneringsmidlet er et præcipitat-silicium-oxid med en specifik BET-overflade mellem 200 og 400 m^2/g , en diameter af primærpartiklerne mellem 20 og 80 nm, en middeldiameter af agglomeraterne mindre end 100 μm og en rumvægt af sammenpresset produkt mindre end
10 0,25.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at konditioneringsmidlet er et hydratiseret sili-coaluminat.

15 10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at silicoaluminatet er attapulgit eller sepiolit.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den fra ophugningsapparatet udgående blanding sigtes på en sådan måde, at man separerer fnuggene fra det overskydende konditioneringsmiddel i pulverform,
20 og at dette pulver recirkuleres.

12. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-11, k e n d e t e g n e t ved, at det anvendte ophugningsapparat er en hakkemaskine af kødhakkertypen.

25 13. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at hakkemaskinen er forsynet med en rist, hvis huller er 1-10 mm, fortrinsvis 4-6 mm, og at hakkemaskinens hovede er afkølet.

14. Vandopløselige acrylpolymergeler i form af fnug el-ler sprængte korn, k e n d e t e g n e t ved, at de har

middeldimensioner på 0,3-8 mm, og at de er beklædt med 1-20 vægt-% af et fast, partikelformigt konditioneringsmiddel.

5 15. Hydrofile acrylpolymergeler i form af fnug eller sprængte korn, k e n d e t e g n e t ved, at de har middeldimensioner på 0,3-8 mm, og at de er beklædt med 1-20 % af et fast, partikelformigt konditioneringsmiddel.

10 16. Polymergeler i form af fnug ifølge krav 14 eller 15, k e n d e t e g n e t ved, at 70-90 vægt-% af partiklerne har dimensioner mellem 1 og 4 mm.