

⑪



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 665 565 A5

⑤① Int. Cl.⁴: B 01 D 15/00
B 01 J 20/26
B 01 J 20/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 5004/84

②② Anmeldungsdatum: 18.10.1984

③③ Priorität(en): 22.10.1983 JP 58-197875
28.05.1984 JP 59-106464
28.05.1984 JP 59-106467

②④ Patent erteilt: 31.05.1988

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.05.1988

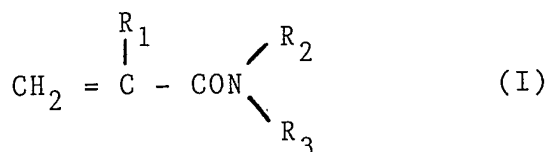
⑦③ Inhaber:
Mitsui Toatsu Chemicals, Incorporated,
Chiyoda-ku/Tokyo (JP)

⑦② Erfinder:
Itoh, Hiroshi, Yokohama/Kanagawa-ken (JP)
Nakagawa, Toshimi, Fujisawa/Kanagawa-ken
(JP)
Nitta, Atsuhiko, Yokohama/Kanagawa-ken (JP)
Tanaka, Tomio, Katsushika-ku/Toyko (JP)
Kamio, Hideo, Odawara/Kanagawa-ken (JP)

⑦④ Vertreter:
Dr. A. R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ Verfahren zur Steuerung der Konzentration einer eine makromolekulare Verbindung enthaltenden wässrigen Lösung oder Emulsion.

⑤⑦ Man bringt die wässrige Lösung oder Emulsion mit einem Agens in Kontakt, das eine Fähigkeit zum reversiblen Absorbieren und Abgeben von Wasser aufweist. Dieser Agens enthält ein in Wasser unlöslich gemachtes Harz eines Polymers von mindestens einem Monomer, das aus der von mit N-Alkyl oder N-Alkylen substituierten Acryl- oder Methacrylamiden gemäss der nachstehenden allgemeinen Formel (I)

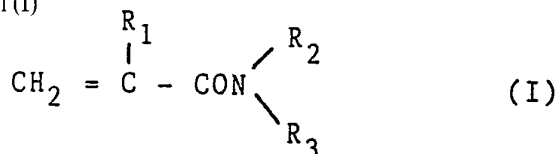


gebildeten Gruppe ausgewählt ist, wobei R₁, R₂ und R₃ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, oder eines Copolymers von mindestens einem Monomer aus der von den genannten Acryl- oder Methacrylamiden gebildeten Gruppe mit einem anderen copolymerisierbaren Monomer. Das Harz absorbiert Wasser in einem temperaturabhängigen Mass und schrumpft bei Erwärmung auch in

Gegenwart von einem grossen Wasserüberschuss unter Freisetzung des absorbierten Wassers. Dazu ändert man die Temperatur des Systems, womit auch die Menge des vom Agens zurückgehaltenen Wassers geändert wird. Die wässrige Lösung oder Emulsion kann ein Protein, ein Polysaccharid, ein Enzym oder einen Mikroorganismus enthalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Steuerung der Konzentration einer eine makromolekulare Verbindung enthaltenden wässrigen Lösung oder Emulsion, bei welchem man diese wässrige Lösung oder Emulsion mit einem Agens in Kontakt bringt, das eine Fähigkeit zum reversiblen Absorbieren und Abgeben von Wasser aufweist und ein in Wasser unlösliches Harz eines Polymers von mindestens einem Monomer, das aus der von mit N-Alkyl oder N-Alkylen substituierten Acryl- oder Methacrylamiden gemäss der nachstehenden allgemeinen Formel (I)



gebildeten Gruppe ausgewählt ist, wobei R₁ und R₂ einzeln ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten und R₃ eine Methyl-, Äthyl- oder Propylgruppe bedeutet, mit der Massgabe, dass R₃ eine Äthyl oder Propylgruppe ist, wenn R₂ ein Wasserstoffatom ist, und dass R₃ eine Methyl- oder Äthylgruppe ist, wenn R₂ eine Methylgruppe ist, oder wobei R₂ und R₃ zusammen eine Gruppe $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ bilden, oder eines Copolymers von mindestens einem aus der von den genannten Acryl- oder Methacrylamiden gebildeten Gruppe ausgewählten Monomer mit einem anderen copolymerisierbaren Monomer enthält, und danach die Temperatur des aus der wässrigen Lösung oder Emulsion und dem damit in Kontakt gebrachten Agens bestehenden Systems ändert, um in Abhängigkeit von der Temperatur die Fähigkeit des Agens zum Absorbieren von Wasser und dadurch die Menge des vom Agens zurückgehaltenen Wassers zu ändern.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das copolymerisierbare Monomer ein hydrophiles Monomer, ein ionisches Monomer oder ein hydrophobes Monomer ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung oder Emulsion ein Protein, ein Polysaccharid, ein Enzym oder einen Mikroorganismus enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das im Anspruch 1 definierte Agens der wässrigen Lösung oder Emulsion beigibt, nach erfolgtem Absorbieren von Wasser durch das Agens dieses nun wasserhaltige Agens aus der wässrigen Lösung oder Emulsion entfernt, danach das Agens einer Atmosphäre von erhöhter Temperatur aussetzt, um das zurückgehaltene Wasser freizusetzen, und schliesslich das freigesetzte Wasser vom Agens abscheidet und dieses wiederverwendet.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung der Konzentration einer eine makromolekulare Verbindung enthaltenden wässrigen Lösung oder Emulsion.

Zum Entfernen vom Wasser wird dabei ein Agens verwendet, welches eine Fähigkeit zum Absorbieren von Wasser aufweist, deren Mass sich in Abhängigkeit von der Temperatur ändert, und das fähig ist, Wasser zu absorbieren und in sich zurückzuhalten, und das bei Erwärmung auch in Gegenwart von einem grossen Wasserüberschuss schrumpffähig ist, um das zurückgehaltene Wasser freizusetzen.

Das Abscheiden von Wasser wurde bereits routinemässig in solchen Verfahrensschritten herbeigeführt wie die Konzentration von wässrigen Lösungen, die Kristallisation aus wässrigen Lösungen, die Produktion von reinem Wasser usw.

Als bestimmte, bei der Durchführung von solchen Verfahrensschritten nützliche Techniken können unter anderen erwähnt werden: (1) das Abscheiden von Wasser durch solche Membranen wie Membranen zur inversen Osmose, Membranen zur Ultrafiltration und dergleichen; und (2) das Abscheiden von Wasser durch Verwendung der Phasenänderung von Wasser wie beim mehrstufigen Flash-Destillationsverfahren oder beim Lyophilisierungsverfahren. Diese Techniken haben bereits einen wirtschaftlichen Nutzen erreicht. Keine dieser bekannten Techniken ist jedoch vollständig zufriedenstellend. Daher wurde versucht, verschiedene Verbesserungen einzuführen.

In der Zwischenzeit sind Harze entwickelt worden, die fähig sind, Wasser in Mengen zu absorbieren und zurückzuhalten, die mehrere hundert Male ihr eigenes Gewicht betragen. Diese Harze werden im allgemeinen als Wasser hoch- oder superabsorbierende Harze bezeichnet, und es wird nun versucht, sie auf verschiedenen Gebieten anzuwenden. Die Verwendung dieser Harze wird jedoch von den folgenden Problemen begleitet:

(1) Nach der Absorption von Wasser können die genannten Harze nur regeneriert werden, wenn sie erwärmt werden, um das so absorbierte Wasser zu vertreiben. Wenn deren Regenerierung zum Zwecke der Wiederverwendung in Aussicht genommen wird, fallen daher für ihre Regenerierung sehr hohe Kosten an.

(2) Die Mengen von Wasser, welche die genannten Harze absorbieren können, sind davon abhängig, ob das Wasser reines Wasser oder Salzwasser ist. Sie werden im allgemeinen bei Salzwasser vermindert werden, in gewissen Fällen auf so wenig wie ein Zwanzigstel der in reinem Wasser erreichbaren Mengen.

(3) Nach dem Absorbieren von Wasser sind die genannten Harze gegebenenfalls nicht ganz zufriedenstellend in bezug auf ihre dynamischen Merkmale, insbesondere in bezug auf die Fähigkeit, ihre Form zu bewahren.

Andererseits wurden kürzlich verschiedene physikalische Eigenschaften von verschiedenen Wasser zurückhaltenden Gelen gemessen. Aus Resultaten solcher Messungen wurde gefunden, dass der Wassergehalt von Wasser zurückhaltenden Gelen im Gleichgewichtszustand von der Temperatur abhängig ist [Journal of Polymer Science: Polymer Symposium 66, 209–219 (1979); European Polymer Journal 17, 361–366 (1981); Polymer Bulletin 7, 107–113 (1982)]. Es wird somit nahegelegt, dass es eine Chance gibt, eine Technik zum Abscheiden von Wasser zu entwickeln, die einen solchen Gel bei verschiedenen Temperaturen verwendet. Vom praktischen Standpunkt her ist das Mass ihrer Quellung bei tiefen Temperaturen jedoch nicht so gross, wie es in den vorstehenden Literaturstellen angegebenen Daten entsprechen würde. Zudem sind die Unterschiede in der Fähigkeit zum Absorbieren von Wasser bei verschiedenen Temperaturen nicht gross genug, um zufriedenstellend zu sein. Es wurde nicht untersucht, wie schnell solche Gels quellen oder schrumpfen würden, wenn ihre Temperaturen verändert würden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass sie ein schnelles Quellen oder Schrumpfen aufweisen, auch wenn ihre Temperaturen geändert werden.

Unter Berücksichtigung des vorangehenden haben die Erfinder eine umfassende Forschung vorgenommen. Als Resultat davon wurde gefunden, dass ein in Wasser unlöslich gemachtes Polymer oder Copolymer einer jeden von gewissen bestimmten Acryl- oder Methacrylamid-Verbindungen Wasser absorbieren und somit auch bei tiefen Temperaturen bis zu einem genügend grossem Mass quellen kann, dass seine Fähigkeit zum Absorbieren von Wasser bei Änderung der Temperatur in zufriedenstellendem Mass variiert, und dass diese Änderung der Fähigkeit zum Absorbieren von Wasser

extrem schnell stattfindet. Daher wurde gefunden, dass ein solches in Wasser unlöslich gemachtes Polymer oder Copolymer vom praktischen Standpunkt her als Wasser abscheidendes Agens äusserst nützlich ist.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Wasser abscheidendes Agens zu schaffen, das eine leichte Regeneration ermöglicht, wobei von seinen temperaturabhängigen Quell- und Schrumpfeigenschaften Gebrauch gemacht wird.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein Wasser abscheidendes Agens zu schaffen, dessen Fähigkeit zum Absorbieren von Wasser sich nicht allzusehr vermindert, auch wenn gleichzeitig ein anorganisches Salz zugegen ist.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein Wasser abscheidendes Agens zu schaffen, das in seiner Eigenschaft, die Form zu behalten, auch nach der Absorption von Wasser ausgezeichnet ist.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein Wasser abscheidendes Agens zu schaffen, das die Abscheidung von Wasser unter verminderten Energieaufwand ermöglicht.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein Wasser abscheidendes Agens zu schaffen, das verwendbar ist, um eine wässrige Lösung zu konzentrieren, die eine Substanz enthält, welche thermisch denaturiert werden könnte, oder um die Konzentration einer solchen wässrigen Lösung zu steuern.

Ein erfindungsgemässes Wasser abscheidendes Agens wird gekennzeichnet durch die im Anspruch 1 angegebene Kombination von Merkmalen. Vorteilhafte Ausbildungen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

In der vorliegenden Erfindung hat das in Wasser unlöslich gemachte Polymer oder Copolymer typisch eine derartige Eigenschaft, dass es hydrophob gemacht wird, um in der wässrigen Lösung eine Trübung zu bilden, wenn seine wässrige Lösung erwärmt wird. Jedoch sollte das in Wasser unlöslich gemachte Polymer oder Copolymer nicht unbedingt auf ein mit dieser Eigenschaft versehenes Polymer oder Copolymer beschränkt werden. Jedes Polymer oder Copolymer kann verwendet werden, solange dessen Fähigkeit zum Absorbieren von Wasser sich in Abhängigkeit der Temperatur ändert. Solche Polymere oder Copolymere weisen amphiphile Eigenschaften auf. In anderen Worten, sie sind mit solchen hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften versehen, dass sie nicht nur in Wasser, sondern auch in ein organisches Lösungsmittel wie Benzol gelöst werden können.

Als Beispiele der vorstehend beschriebenen Polymere und Copolymere können Polymere und Copolymere von mindestens einem der nachstehenden, mit N-Alkyl oder N-Alkylen substituierten Acryl- oder Methacrylamiden erwähnt werden:

Amid	Trübungspunkt des entsprechenden Polymers (°C)
N-n-Propylacrylamid	32
N-n-Propylmethacrylamid	
N-Isopropylacrylamid	
N-Isopropylmethacrylamid	
N-Äthylacrylamid	
N-Äthylmethacrylamid	
N,N-Dimethylacrylamid	
N,N-Dimethylmethacrylamid	
N-Methyl-N-Äthylacrylamid	
N-Methyl-N-Äthylmethacrylamid	
N-Acryloylpyrrolidin	51
N-Methacryloylpyrrolidin	
N-Acryloylmorpholin	
N-Methacryloylmorpholin	

Es wird aus den hierin beschriebenen Daten erkennbar werden, dass Harze, die durch Herbeiführung der Unlöslichkeit von Polymeren oder Copolymeren der nachfolgenden Monomere erhalten werden, in bezug auf deren Quelleigenschaften nicht brauchbar sind.

Es können ein oder mehrere aus der hydrophilen Monomere, ionische Monomere und hydrophobe Monomere enthaltenden Gruppe ausgewählte Monomere zusätzlich copolymerisiert werden, um die zu absorbierende Menge Wasser zu steuern und die Fähigkeit des mit Wasser geladenen Harzes, die Form zu behalten, zu verbessern.

Als Beispiele von hydrophilen Monomeren können erwähnt werden: Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, Diacetonacrylamid, Hydroxyäthylmethacrylat, Hydroxyäthylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, diverse Methoxypolyäthylenglycolmethacrylate, diverse Methoxypolyäthylenglycolacrylate, N-Vinyl-2-Pyrrolidon, N-Acryloylalanin, N-Methacryloylalanin usw. Zudem können Vinylacetat, Glycidylmethacrylat u. dergl. durch Copolymerisation und anschliessende Hydrolyse zum Erteilen von Fähigkeit zum Absorbieren von Wasser eingeführt werden.

Beispiele von ionischen Monomeren können umfassen: Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamid-2-Phenylpropansulfonsäure, 2-Acrylamid-2-Methylpropansulfonsäure u. dergl. sowie deren Salze; Amine wie N,N-Dimethylaminoäthylmethacrylat, N,N-Diäthylaminoäthylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoäthylacrylat, N,N-Dimethylaminopropylmethacrylat u. dergl. sowie deren Salze; usw. Zudem ist es auch möglich, ionische Eigenschaften durch Einführen von verschiedenen Acrylaten, Methacrylaten, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylonitril u. dergl. durch Copolymerisation und anschliessende Hydrolyse der so eingeführten Gruppen zu er-
teilen.

Als hydrophobe Monomere können beispielsweise erwähnt werden: Verbindungen von N-Alkylacrylamid und Verbindungen von N-Alkylmethacrylamid wie N-n-Butylacrylamid, N-n-Butylmethacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-tert-Butylmethacrylamid, N,N-Diäthylacrylamid, N,N-Diäthylmethacrylamid, N-Acryloylpiperidin, N-Methacryloylpiperidin, N-n-Hexylacrylamid, N-n-Hexylmethacrylamid, N-n-Octylacrylamid, N-n-Octylmethacrylamid, N-tert-Octylacrylamid, N-tert-Octylmethacrylamid, N-n-Dodecylacrylamid, N-n-Dodecylmethacrylamid u. dergl.; Verbindungen von N-(ω-Glycidoxyalkyl)acrylamid und Verbindungen von N-(ω-Glycidoxyalkyl)methacrylamid wie N,N-Diglycidylacrylamid, N,N-Diglycidylmethacrylamid, N-(4-Glycidoxydibutyl)acrylamid, N-(4-Glycidoxybutyl)methacrylamid, N-(5-Glycidoxypentyl)acrylamid, N-(6-Glycid-oxyhexyl)acrylamid u. dergl.; Verbindungen von Acrylaten und Verbindungen von Methacrylaten wie Äthylacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Butylacrylat, Laurylacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat, Glycidylmethacrylat usw.; Acrylonitril; Methacrylonitril; Vinylacetat; Olefine wie Äthylen, Propylen, Buten u. dergl.; Styrol; α-Methylstyrol; Butadien; Isopren; usw.

Die annehmbare Proportion von solch einem hydrophilen, ionischen oder hydrophoben Monomer, bezogen auf die Verbindung von Acryl- oder Methacrylamid, kann in Abhängigkeit der Kombination zwischen der Verbindung von Acryl- oder Methacrylamid und dem genannten Monomer variieren. Obwohl dies nicht verallgemeinernd auf jede Kombination anwendbar ist, können die hydrophilen, ionischen oder hydrophoben Monomere im allgemeinen in jeweiligen Mengen von 60 Gew.-% oder weniger, 30 Gew.-%

oder weniger und 60 Gew.-% oder weniger eingesetzt werden.

Als Verfahren zur Herbeiführung der Unlöslichkeit eines Polymers des vorstehend beschriebenen Monomers in Wasser kann das Polymer entweder durch seine Polymerisation oder durch Unterziehen einer Behandlung nach seiner Polymerisation in Wasser unlöslich gemacht werden. Als bestimmte Verfahren zur Herbeiführung der Unlöslichkeit können die verschiedenen folgenden Verfahren angewandt werden:

(1) Copolymerisation eines vernetzbaren Monomers, das mindestens zwei Doppelbindungen pro Molekül enthält, mit der vorstehend beschriebenen Verbindung von Acryl- oder Methacrylamid;

(2) Copolymerisation des Polymers mit einer Verbindung von N-Alkoxymethyl(meth)acrylamid;

(3) Erhöhung der Proportion vom obengenannten hydrophoben Monomer und Copolymerisation desselben mit einer Verbindung von Acryl- oder Methacrylamid;

(4) Durchführen seiner Polymerisation nach dem Verfahren der Polymerisation in Masse;

(5) das Polymer einer Wärmebehandlung unterziehen;

(6) Durchsetzen des Polymers mit einem in Wasser unlöslichen faserigen Material wie Cellulose u. dergl.;

(7) wenn das Polymer Hydroxyl- oder Aminogruppen u. dergl. enthält, verursachen, dass solche Gruppen mit einer polyfunktionalen Verbindung wie Epichlorhydrin u. dergl. das Polymer unlöslich machen; und

(8) Copolymerisation des Monomers gemäss der allgemeinen Formel (I) mit einem Monomer, das eine substituierende Gruppe mit mindestens einem aktiven Wasserstoff wie eine Carboxyl-, Sulfo- oder Hydroxylgruppe enthält, oder Bildung eines Polymerkomplexes zwischen dem Polymer des Monomers gemäss der allgemeinen Formel (I) und einem Polymer eines solchen Monomers, wodurch die Unlöslichkeit herbeigeführt wird.

Die vorstehenden Verfahren zur Herbeiführung der Unlöslichkeit werden nachstehend mehr im Detail beschrieben.

Beim ersten Verfahren können beispielsweise verwendet werden: N,N'-Methylenbisacrylamid, N,N-Diallylacrylamid, Triacrylformaldehyd, N,N-Diacryloylimid, N,N-Dimethacryloylimid, Äthylenglycolacrylat, Äthylenglycoldimethacrylat, verschiedene Polyäthylenglycoldiacrylate, verschiedene Polyäthylenglycoldimethacrylate, Propylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldimethacrylat, verschiedene Propylenglycoldimethacrylate, 1,3-Butylenglycoldiacrylat, 1,3-Butylenglycoldimethacrylat, 1,4-Butylenglycoldimethacrylat, Glyceroldimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethyloläthantriacyrylat, Trimethyloläthantrimethacrylat, Tetramethylolmethantetraacyrylat, Tetramethylolmethantetramethacrylat, Divinylbenzol, Diallylphtalat usw. Die Proportion von jedem dieser vernetzbaren Monomere, bezogen auf die vorstehend beschriebene Verbindung von Acrylamid, kann in Abhängigkeit der Kombination zwischen der Verbindung von Acrylamid und dem vernetzbaren Monomer sowie des gewünschten Vernetzungsgrades variieren. Obwohl dies nicht generell auf jede Situation anwendbar ist, können die vernetzbaren Monomere in jeweiligen Mengen von 0.01 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden.

Für das Durchführen des zweiten Verfahrens verwendbare Verbindungen von N-Alkoxymethyl(meth)acrylamid können N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid umfassen. Beispielsweise können verwendet werden: N-Methylol(meth)acrylamide, N-Methoxymethyl(meth)acrylamide, N-Äthoxymethyl(meth)acrylamide, N-n-Butoxymethyl(meth)acrylamide, N-tert-Butoxymethyl(meth)acrylamide u. dergl. Die Propor-

tion von jeder dieser Verbindungen von N-Alkoxymethyl(meth)acrylamid, bezogen auf die vorstehend beschriebene Verbindung von Acrylamid, kann in Abhängigkeit der Kombination zwischen der Verbindung von Acrylamid und der Verbindung von N-Alkoxymethyl(meth)acrylamid variieren. Obwohl dies nicht generell auf jede Kombination anwendbar ist, können die Verbindungen von N-Alkoxymethyl(meth)acrylamid in jeweiligen Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-% eingesetzt werden.

Beim dritten Verfahren kann die Proportion von hydrophoben Monomer, bezogen auf die Verbindung von amphiphilen Eigenschaften aufweisendem (Meth)acrylamid, in Abhängigkeit der Kombination zwischen der Verbindung von (Meth)acrylamid und dem hydrophoben Monomer variieren. Obwohl dies nicht sicher festlegbar ist, kann die Proportion des hydrophoben Monomers im allgemeinen 1 Gew.-% oder mehr, oder vorzugsweise 3 Gew.-% oder mehr betragen. In diesem Fall kann die Copolymerisation unter Verwendung von irgendeinem der Verfahren der ungeordneten, Block- oder Pfropfcopolymerisation durchgeführt werden.

Beim vierten Verfahren wird die Polymerisation nach dem Verfahren der Polymerisation in Masse durchgeführt. Dies kann durch Polymerisation des Monomers *tel quel*, ohne es mit einem Lösungsmittel zu verdünnen, um einen Polymerblock zu erhalten, oder durch Suspendieren des Monomers in einem Lösungsmittel und anschliessende Polymerisation des Monomers in der Form von Tröpfchen, um ein Polymergranulat zu erhalten, ausgeführt werden.

Beim fünften Verfahren wird das Polymer wärmebehandelt. Die Bedingungen für die Wärmebehandlung können in Abhängigkeit des Polymers variieren und bleiben nicht konstant. Ein durch Polymerisation in Masse, Polymerisation in Suspension, Polymerisation in Lösung u. dergl. erhaltenes Polymer wird jedoch im allgemeinen bei 60 bis 250 °C oder vorzugsweise bei 80 bis 200 °C wärmebehandelt. Hier kann, wenn das Polymer durch Polymerisation in Lösung erhalten wird, dessen Wärmebehandlung gleichzeitig mit dessen Trocknen, insbesondere mit der Destillation des Lösungsmittels, ausgeführt werden.

Beim sechsten Verfahren, bei welchem das Polymer von einem faserigen Material u. dergl. durchdrungen wird, kann die vorstehend beschriebene Verbindung von (Meth)acrylamid durch Imprägnierung oder Pfropfung auf ein in Wasser unlösliches faseriges Material wie ein aus natürlichen oder synthetischen Fasern wie Cellulose-, Nylon-, Polyester-, Acryl- u. dergl. Fasern gebildetes nichtgewobenes Tuch oder ein aus Polypropylen, einem Äthylen-Propylen-Copolymer u. dergl. bestehendes nichtgewobenes Tuch oder auf ein in Wasser unlösliches poröses Material wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zeolit u. dergl. polymerisiert werden. In einer Alternative kann ein solches faseriges oder poröses Material mit dem Polymer imprägniert werden.

Beim siebenten Verfahren wird die polyfunktionale Verbindung wie Epichlorhydrin u. dergl. mit dem Polymer umgesetzt, so dass das Polymer vernetzt und in Wasser unlöslich gemacht wird. Bei diesem Verfahren ist es nötig, im vorhinein Hydroxyl-, Amino- oder Carboxygruppen in das Polymer einzuführen. Aminogruppen können leicht durch Copolymerisation eingeführt werden. Im Falle der Hydroxylgruppen können diese durch Copolymerisation von Hydroxyäthylmethacrylat und Isopropenylphenol eingeführt werden, indem zunächst Vinylacetat, Glycidylmethacrylat u. dergl. durch ein Copolymerisationsverfahren eingeführt und dann diese Substanz zur Bildung von Hydroxylgruppen mit einem basischen Material verseift wird. Danach werden das gemäss dem vorstehenden hergestellte Polymer und eine polyfunktionale Verbindung wie Epichlorhydrin miteinander umgesetzt, um das Polymer zu vernetzen

und unlöslich zu machen. Wenn das Polymer *tel quel* in einer wässrigen Lösung unlöslich gemacht wird, geht es über in einen Agar-ähnlichen Zustand. Durch einfaches Zerdrücken des so erhaltenen Polymers kann dieses unmittelbar verwendet werden. Wenn es unlöslich gemacht wird, nachdem eine wässrige Lösung in einem Öl dispergiert wurde, wird ein granulartförmiges Gel erhalten.

Beim achten Verfahren wird ein Polymerkomplex durch Copolymerisation des Polymers mit dem vorstehend beschriebenen, ein aktives Wasserstoffatom enthaltenden Monomer oder durch Kombination des Polymers mit einem Copolymer eines solchen Monomers. In diesem Falle ist es auch möglich, den Polymerkomplex durch Regeneration des aktiven Wasserstoffatoms des Copolymers und Substitution mit Ammoniumionen u. dergl., Mischen des resultierenden Produkts mit der anderen Komponente des Polymers und anschliessendes Zusetzen einer Säure zu bilden.

Die vorstehend beschriebenen acht Verfahren können einzeln oder in Kombination angewandt werden. Allgemein betrachtet können wirksamere Resultate erzielt werden, wenn zwei oder mehr solche Verfahren in Kombination angewandt werden.

Als bestimmtere Polymerisationsverfahren, die zur Herstellung von erfindungsgemässen, Wasser abscheidenden Agenzien gemäss der vorstehend genannten Verfahren verwendbar sind, können die folgenden Polymerisationsverfahren beispielsweise genannt werden:

(1) Polymerisation eines Monomers *tel quel*, ohne diesen in einem Lösungsmittel zu verdünnen, und Produktion eines Polymerblocks;

(2) nach der Polymerisation in einem Lösungsmittel, Trocknen des resultierenden Polymers oder Ausfällen des Polymers in einem schwachen Lösungsmittel, wodurch das Polymer erhalten wird;

(3) Erhalten des Polymers als Polymergranulat gemäss dem Suspensionspolymerisationsverfahren;

(4) Erhalten des Polymers als Polymerlatex gemäss dem Emulsionspolymerisationsverfahren;

(5) Durchsetzen des Polymers mit einem im Wasser unlöslichen, faserigen oder porösen Material durch Imprägnierungs- oder Pfropfpolymerisation einer Lösung des Polymers auf das in Wasser unlösliche, faserige oder poröse Material.

In den vorstehenden bestimmten Verfahren kann die Polymerisation nur durch Erwärmung des Polymerisationssystems initiiert werden. Die Verwendung eines Polymerisationsinitiators kann jedoch im allgemeinen bessere Resultate zeitigen. Der Polymerisationsinitiator wird durch keine Bedingungen beschränkt. Beliebige Polymerisationsinitiatoren können verwendet werden, solange sie Radikalpolymerisation initiieren können. Beispielsweise können anorganische Peroxide, organische Peroxide, Kombinationen von solchen Peroxiden und reduzierenden Agenzien, und Azoverbindungen erwähnt werden. Insbesondere können solche Polymerisationsinitiatoren umfassen: Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Tert-Butylperoxid, Benzoylperoxid, Cumenhydroxyperoxid, Tert-Butylperoxy-2-Äthylhexanoat, Butylperbenzoat usw. Als reduzierende Agenzien, die in Kombination mit solchen Polymerisationsinitiatoren verwendbar sind, können erwähnt werden: Sulfite, Hydrogensulfite, Salze von niederwertigen Metallen wie Eisen, Kupfer und Kobalt, organische Amine wie Anilin, reduzierende Zucker wie Aldose und Ketose usw. Andererseits können verwendbare Azoverbindungen umfassen: Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis-2-Amidinopropan-Hydrochlorid, 3,2-Azobis-2,4-Dimethylvaleronitril, 4,4'-Azobis-4-Cyanovaleriansäure usw. Zwei oder mehr der vorstehend beschriebenen Polymerisationsinitiatoren können in Kombination verwen-

det werden. Hier kann die zuzusetzende Menge des Polymerisationsinitiators innerhalb des üblichen Bereichs liegen, beispielsweise innerhalb des Bereichs von 0,01 bis 5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,05 bis 2 Gew.-%, beide bezogen auf das Monomer.

Unter den so erhaltenen Polymeren kann das blockähnliche Polymer oder das nach Verdampfung des Lösungsmittels erhaltene Polymer zu einem pulverförmigen, Wasser abscheidenden Agens zerdrückt werden, oder es kann geschmolzen und anschliessend in die Form eines flocken-, faser- oder folienähnlichen, Wasser abscheidenden Agens gebracht werden. Das Polymergranulat braucht keine weitere Behandlung, um als granulartförmiges, Wasser abscheidendes Agens vorzuliegen. Andererseits kann das latexförmige Polymer verwendet werden, um ein faseriges oder poröses Material wie Gewebe oder Papier zu imprägnieren und zu beschichten, oder es kann in die Form von Folien gebracht werden, um ein Wasser abscheidendes Agens zu liefern.

Auf die vorstehend erläuterte Weise kann das in Wasser unlöslich gemachte Polymer oder Copolymer (in folgenden der Kürze wegen als «das Harz» bezeichnet) in verschiedenen Formen erhalten werden. Die einzelne Form des Harzes kann auf geeignete Weise durch die beabsichtigte Verwendung des Harzes bestimmt werden.

Wenn es beispielsweise in einer Form verwendet wird, die wie bei einer Wirbelschicht in einer Flüssigkeit suspendiert oder dispergiert ist, kann es oft in der Form von Pulver oder Kügelchen verwendet werden.

Ein pulverförmiges Produkt kann wie vorstehend beschrieben durch verschiedene Verfahren erhalten werden, beispielsweise durch Ausführen einer Gelpolymerisation in einer wässrigen Lösung und anschliessendes Trocknen und Mahlen des resultierenden Harzes. Andererseits kann ein granulartförmiges Produkt im allgemeinen nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren leicht hergestellt werden. Da die mit N-Alkyl oder N-Alkylen substituierten (Metha)Acrylamid-Verbindungen im allgemeinen eine hohe Löslichkeit in Wasser aufweisen, kann die Suspensionspolymerisation durchgeführt werden als Technik der umgekehrten Phasensuspension, in welcher ein Monomer oder seine wässrige Lösung in einem Öl dispergiert wird, als Technik der Suspensionspolymerisation mit Salzfällung, in welcher zur Verminderung der Löslichkeit des Monomers eine grosse Menge eines Elektrolyts in einer wässrigen Lösung gelöst wird, oder als Technik der Fällung und Suspensionspolymerisation, in welcher die Polymerisation bei der hohen Temperatur des Trübungspunktes des erwünschten Polymers oder noch höher durchgeführt wird, um die Fällung des Polymers zu bewirken. Dabei ist es möglich, das Polymer mit porösen Kügelchen wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Zeolit durchzusetzen, beispielsweise durch Imprägnierung der porösen Kügelchen mit einer Lösung des Polymers oder durch Ausführen einer Pfropfpolymerisation auf solchen Kügelchen. Es ist auch möglich, während der Durchführung der Polymerisation gemäss einer beliebigen der vorstehend erwähnten Polymerisationstechniken eine dritte Komponente, die mit dem Monomer oder den Monomeren mischbar, jedoch mit dem resultierenden Polymer unmischar ist, beizufügen. Die Beifügung einer solchen dritten Komponente ermöglicht die Produktion eines porösen Harzes.

Ein gemäss einer beliebigen der vorstehend erwähnten Techniken hergestelltes Wasser abscheidendes Agens ist ein Feststoff und weist insofern ganz einmalige Eigenschaften auf, als es schnell Wasser absorbieren kann, wenn es mit Wasser in einer flüssigen Phase in Kontakt gebracht wird, als es dann das so absorbierte Wasser in sich zurückhalten kann, und als bei Erwärmung ein schnelles Schrumpfen desselben auch in Gegenwart von einem grossen Überschuss

von Wasser stattfindet und das absorbierte Wasser freigesetzt wird. Es ist auch von Vorteil, dass der vorstehend erwähnte Prozess der Wasserabsorption und -retention und das Freisetzen von Wasser wiederholt werden kann. Die Menge von im Wasser abscheidenden Agens zu absorbierendem Wasser variiert in Abhängigkeit der Zusammensetzung des das Agens bildenden Harzes, seiner Temperatur, der Zusammensetzung von jeder wässrigen Lösung u. dergl. Es kann jedoch Wasser in Mengen absorbieren, die bei Raumtemperatur (25 °C) so viel wie 8 bis 10 Mal sein eigenes Gewicht betragen. Die Menge von zu absorbierendem Wasser erhöht sich mit fallender Temperatur.

Wenn ein Material von niedrigem Molekulargewicht wie ein anorganisches Salz, ein organisches Salz oder ein wasserlösliches organisches Material im gelösten Zustand in einer wässrigen Lösung enthalten ist, kann die das Material von niedrigem Molekulargewicht noch immer enthaltende wässrige Lösung im Harz absorbiert werden. Wenn ein anorganisches Salz im gelösten Zustand enthalten ist, sinkt die Fähigkeit zum Absorbieren von Wasser von üblichen wasserabsorbierenden Harzen bedeutend. Im Falle eines Copolymers von Acrylamid und Natriumacrylat (mit 21 Gew.-% Gehalt an Natriumacrylat), das beispielsweise durch Methylenbisacrylamid vernetzt wurde, betrug die Menge des vom Copolymer in einer wässrigen 1-N-Lösung von Natriumchlorid absorbierten Wassers so wenig wie ein Siebzehntel der Menge des vom selben Copolymer in destilliertem Wasser absorbierten Wassers. Andererseits beträgt die prozentuale Verminderung bei einem erfindungsgemässen Wasser abscheidenden Agens so wenig wie etwa 10%. Daher kann man zum Schluss kommen, dass die Mengen Wasser, die von erfindungsgemässen Wasser absorbierenden Agenzien absorbiert werden können, nur wenig von im Wasser gelösten Salzen betroffen werden. Umgekehrt wurde gefunden, dass erfindungsgemässe Wasser absorbierende Agenzien in Abhängigkeit der Art eines im Wasser gelösten Salzes mehr Wasser absorbieren können. Beispielsweise kann Calciumchlorid als solches Salz genannt werden.

Wie vorstehend erwähnt wurde, kann das erfindungsgemässe Harz in Abhängigkeit des Molekulargewichts des gelösten Stoffes auf zwei Weisen wirksam werden, in anderen Worten, eine Lösung kann im Gel entweder zusammen mit dem oder ohne den darin gelösten Stoff absorbiert werden. Insbesondere weist das Harz eine Wirkung als Molekularsieb auf. Das kritische Molekulargewicht variiert in Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Temperatur eines jeden Harzes. Wenn das Mass der Unlöslichkeit gering ist und eine relativ grosse Menge Wasser absorbiert werden kann, beispielsweise weil das Mass der Vernetzung gering ist oder das Harz ein Copolymer eines hydrophilen oder ionischen Monomers ist, ist das kritische Molekulargewicht im allgemeinen hoch. Wenn andererseits ein Harz nur eine relativ geringe Menge Wasser absorbieren kann, beispielsweise weil das Mass seiner Vernetzung hoch ist oder es ein Copolymer eines hydrophoben Monomers ist, ist das kritische Molekulargewicht im allgemeinen gering. Beim Steuern der Konzentration einer wässrigen Lösung durch ein erfindungsgemässes Harz muss der in der wässrigen Lösung gelöste Stoff selbstverständlich ein Molekulargewicht haben, das höher ist als das kritische Molekulargewicht des Harzes.

Was das kritische Gewicht anbetrifft, ist es schwierig, irgendeinen bestimmten definierten Wert anzugeben, weil es sich in Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Temperatur eines jeden Harzes, der Zusammensetzung einer jeden wässrigen Lösung und der Art eines jeden zu konzentrierenden Materials bedeutend ändert. Beispielsweise liegt das kritische Molekulargewicht eines Harzes, das durch Vernetzung von Poly(N-Acryloylpyrrolidin) mit Methylenbisacrylamid

erhalten wird, bei der Verwendung zur Konzentration von Polyäthylenglycol in der Grössenordnung von 1000 bei etwa Raumtemperatur. Andererseits liegt sein kritisches Molekulargewicht in der Grössenordnung von 10 000, wenn es zur Konzentration von Dextran, von einem Protein u. dergl. verwendet wird. Insbesondere ist das kritische Molekulargewicht abhängig vom Zustand der in einer wässrigen Lösung gelösten Moleküle, das heisst, vom Mass der Quellung der Moleküle. Deswegen ist es unmöglich, einen bestimmten Wert als kritisches Molekulargewicht anzugeben. Das kritische Molekulargewicht weist eine gewisse Verteilungsgrösse auf.

Selbstverständlich können in Wasser unlösliche und in Wasser suspendierte Teilchen oder Tröpfchen wie in Emulsionen dispergierte Tröpfchen, Mikroorganismen, Schaum in flüssigen Abfällen von Fermentationsanlagen usw. nicht in ein wasserabsorbierendes Gel des Harzes aufgenommen werden.

Wenn die Temperatur des Harzes nach der Absorption von Wasser erhöht wird, erfährt das Harz eine Schrumpfung und es setzt daher Wasser frei. Wenn die Temperatur noch weiter erhöht wird, wird das Schrumpfen des Harzes äusserst langsam, in anderen Worten, es wird ein Übergangspunkt beobachtet. Dieser Übergangspunkt wird durch die Zusammensetzung eines jeden Harzes bestimmt. Es ist im allgemeinen möglich, die Übergangspunkte von erfindungsgemässen Harzen innerhalb des Bereichs von 10 bis 100 °C zu steuern. Das Mass der Schrumpfung eines jeden Harzes um einen Übergangspunkt herum variiert in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Harzes, der Zusammensetzung einer mit dem Harz zu behandelnden wässrigen Lösung usw. Im allgemeinen kann es jedoch im Bereich von 1 bis 20 mal das eigene Gewicht liegen. Wie im vorstehenden erwähnt kann Wasser durch wiederholtes Erwärmen und Kühlen des Harzes abgeschieden und zurückgehalten werden. Hier kann im allgemeinen das Harz zum Absorbieren von Wasser bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100 °C gebracht werden. Zum Erwärmen des Harzes, nachdem es Wasser absorbiert hat und so, dass das Harz eine Schrumpfung erfährt, kann die Erwärmungstemperatur im allgemeinen im Bereich von 10 bis 200 °C liegen, obwohl diese Temperatur in Abhängigkeit von der Verwendung des Harzes sicher variiert.

Nun wird zur Beschreibung eines bestimmten Verfahrens zum Abscheiden von Wasser geschildert. Das Harz wird zunächst mit einer wässrigen Lösung, aus der das Abscheiden von Wasser erwünscht ist, in Kontakt gebracht. Das Harz mit darin absorbiertem Wasser wird vom flüssigen Wasser abgeschieden, anschliessend wird es einer Atmosphäre von höherer Temperatur ausgesetzt, so dass das Wasser freigesetzt wird. Durch Wiederholen dieser Reihe von Verfahrensschritten kann das Harz eine grosse Menge Wasser abscheiden. Wenn ein Material von niedrigem Molekulargewicht im Wasser gelöst ist, kann das Wasser als das Material von niedrigem Molekulargewicht enthaltende wässrige Lösung abgeschieden werden.

Wenn die nach dem Abscheiden von Wasser durch das Harz im vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltene, übrigbleibende Flüssigkeit wertvoll ist, kann das Verfahren als Konzentrations- oder Entwässerungsverfahren betrachtet werden. Andererseits kann das Verfahren als reines Wassererzeugungsverfahren betrachtet werden, wenn das so abgeschiedene Wasser selbst wertvoll ist.

Insbesondere wenn es erwünscht ist, eine wässrige Lösung zu konzentrieren, kann die Konzentration durch Bringen des Harzes in Kontakt mit der wässrigen Lösung und Wiederholen des vorstehend erwähnten Verfahrensschrittes vorgenommen werden. Eine grössere Menge einer wässrigen Lösung kann auf solche Weise konzentriert werden. Auch

wenn ein Material von niedrigem Molekulargewicht zusammen mit einem makromolekularem Material in der Lösung enthalten ist, wird einzig das makromolekulare Material ohne das Material von niedrigem Molekulargewicht in der übriggelassenen Flüssigkeit konzentriert, weil das Harz eine Wirkung als Molekularsieb aufweist, wie im vorstehenden erwähnt wurde.

Wenn erwünscht ist, die Konzentration einer wässrigen Lösung durch das erfindungsgemässe Harz zu steuern, wird das Harz mit der wässrigen Lösung, entweder *tel quel* oder nach einem Quellen des Harzes mit einer geeigneten wässrigen Lösung, in Kontakt gebracht. Die Konzentration der wässrigen Lösung kann dann auf ein gewünschtes Mass durch geeignete Regeln der Temperatur der wässrigen Lösung eingestellt werden. Hier ermöglicht eine höhere Temperatur eine Dilution, während eine niedrigere Temperatur eine Konzentration bewirkt. Dann wird das Harz durch Sedimentation, Filtration, Zentrifugation u. dergl. abgeschieden oder es wird der Überstand gesammelt, wodurch eine wässrige Lösung mit dem gewünschten Mass der Konzentration erhalten wird. Auf die vorstehend angegebene Weise kann die Konzentration der wässrigen Lösung einfach durch Ändern der Temperatur der wässrigen Lösung im vorstehend beschriebenen Verfahren auf verschiedene Masse eingestellt werden. Der einstellbare Bereich der Konzentration variiert in Abhängigkeit von dem zu verwendenden Harz, von der Proportion des Harzes zur wässrigen Lösung, von der Höhe der anzuwendenden Temperatur. Obwohl dies nicht generell auf jede Situation anwendbar ist, ist es im allgemeinen möglich, einen Einstellbereich von etwa 0,01 bis 100 mal die Konzentration jeder wässrigen Ausgangslösung zu erreichen. Auch wenn ein Material von niedrigem Molekulargewicht zusammen mit einem makromolekularem Material in der Lösung enthalten ist, wird einzig die Konzentration des makromolekularen Materials, nicht jedoch die Konzentration des Materials von niedrigem Molekulargewicht verändert.

Das so verwendete Harz kann leicht regeneriert werden, beispielsweise durch Spülen desselben mit Wasser oder durch Erwärmen und Schrumpfen desselben zum Freisetzen des so absorbierten Wassers. So kann das Harz wiederholt verwendet werden. Es ist einer der Vorteile des erfindungsgemässen Harzes, dass es wie vorstehend erwähnt mit Leichtigkeit regeneriert werden kann.

Das erfindungsgemässe Harz kann je nach den einzelnen Zwecken auf verschiedene Weise verwendet werden. Grundsätzlich wird ein Wasser abscheidendes Agens, das in der Form von Pulver, Flocken, Kügelchen, Fasern oder Folien vorliegt, zunächst mit dem Wasser, das in einer wässrigen Lösung enthalten ist, aus der Wasser zu entfernen ist, in Kontakt gebracht. Das Wasser abscheidende Agens wird dann dazu gebracht, Wasser zu absorbieren, und danach wird die Abscheidung des Wasser abscheidenden Agens aus der wässrigen Lösung vorgenommen. Als bestimmtes Verfahren zum Bewirken, dass das Agens Wasser absorbiert, und zum anschliessenden Abscheiden desselben aus der wässrigen Lösung, können verschiedene Verfahren angewandt werden, beispielsweise umfassend: dass man das Wasser abscheidende Agens direkt der wässrigen Lösung zusetzt und das mit Wasser aufgeladene Wasser abscheidende Agens danach durch Sedimentation, Filtration, Zentrifugation u. dergl. abscheidet; dass man zunächst das Wasser abscheidende Agens in ein Element verpackt, welches das Agens trennt von der wässrigen Lösung hält, beispielsweise in einen Sack u. dergl., um das noch im Sack u. dergl. verpackte Agens in Kontakt mit der wässrigen Lösung zu bringen, damit es darin Wasser absorbiert, und dass man danach das Agens von der wässrigen Lösung abscheidet; oder dass man

das Wasser abscheidende Agens in die Form von Fasern, Geweben u. dergl. verarbeitet, das resultierende stoffartige Wasser abscheidende Agens in die wässrige Lösung eintaucht, damit es darin Wasser absorbiert, und es dann aus der wässrigen Lösung herauszieht. Übrigens können die vorstehend erwähnten Verfahrensschritte viele Male ausgeführt werden. Beim Ausführen der vorstehend erwähnten Verfahrensschritte lässt man vorteilhafterweise das Wasser abscheidende Agens Wasser bei so niedrigen Temperaturen wie möglich absorbieren, weil die Anwendung solcher niedriger Temperaturen dazu führt, dass eine grössere Menge Wasser absorbiert wird.

Nach der Absorption von Wasser wird das Wasser abscheidende Agens einer Atmosphäre von erhöhter Temperatur ausgesetzt, um das absorbierte Wasser freizusetzen. Dies kann beispielsweise erreicht werden, indem man das Agens in heisses Wasser eintaucht, auf das Agens ein heisses Gas wie Dampf bläst, oder das Agens in heisser Luft stehen lässt, beispielsweise in einem Trocknungsgerät. Wenn das Wasser abscheidende Agens wiederholt verwendet wird, ist es vom Standpunkt der Erreichung einer höheren Wirksamkeit bei der nachfolgenden Abscheidung von Wasser besser, das Wasser aus dem Agens so gut wie praktisch möglich zu entfernen.

Als bestimmte Beispiele von Anwendungen der erfindungsgemässen Wasser abscheidenden Agenzien können erwähnt werden: die Konzentration von verschiedenen wässrigen Lösungen, insbesondere die Konzentration von Proteinen, Polysaccharide, Enzyme, u. dergl. enthaltenden wässrigen Lösungen, welche Materialien schwer zu konzentrieren sind, da sie durch Erwärmung denaturiert werden können, und die Konzentration von Emulsionen, die nicht leicht zu konzentrieren sind, weil sie durch Erwärmung denaturierbar sind; die Kristallisation bei niedrigen Temperaturen, insbesondere die Kristallisation von Materialien, die thermisch denaturierbar sind; die Steuerung der Konzentration von wässrigen Lösungen durch Änderung der Temperaturen der wässrigen Lösungen, um die Fähigkeit zum Absorbieren von Wasser von Harzen einzustellen; und die Produktion von reinem Wasser aus verschiedenen wässrigen Lösungen, typisch die Produktion von reinem Wasser aus Wasser, das Mikroorganismen wie Bakterien enthält.

Es ist sehr leicht, jedes erfindungsgemässe Wasser abscheidende Agens zu veranlassen, in sich Wasser zurückzuhalten. Insbesondere kann das Wasser abscheidende Agens Wasser absorbieren und in sich zurückhalten, wenn es bloss mit in flüssiger Phase befindlichem Wasser in Kontakt gebracht wird. Für die Form des Wasser abscheidenden Agens gibt es keine besondere Einschränkung. Es kann in der Form von Pulver, Flocken, Fasern oder Folien oder in einer mit einem anderen faserigen Material zusammengesetzten Form verwendet werden, je nach dem Anwendungsgebiet und -zweck. Hier ist es möglich, durch Ändern seiner Umgebungstemperatur zu bewirken, dass das Wasser abscheidende Agens das in sich absorbierte Wasser freisetzt oder zusätzliches Wasser absorbiert. Der vorstehend beschriebenen Verfahrensschritte können so oft wie gewünscht wiederholt werden. Daher ermöglicht die Verwendung des erfindungsgemässen Wasser abscheidenden Agens die Absorption oder Freisetzung von Wasser, ohne Verdampfung von Wasser zu verursachen, einfach durch Ändern seiner Umgebungstemperatur. Somit kann das Wasser abscheidende Agens angewandt werden, um Wasser in einer äusserst breiten Vielfalt von Gebieten zurückzuhalten.

Als bestimmte Anwendungen können beispielsweise genannt werden: zum Feuchthalten von landwirtschaftlichem Boden; zum Modifizieren von Fasern wie Acrylfasern; zum Entfernen von Wasser aus Lösungen; zur Modifikation von

Klebstoffen; als Basismaterial für weiche Kontaktlinsen; als Basismaterial für beim Scheiden von Proteinen, Enzymen u. dergl. verwendbare Harze; zur Modifikation von Polymer-Flockungsmitteln; zur Vernichtung von Zement u. dergl.; als Rohmaterial für Makromoleküle absorbierende Agenzien, die zu Anwendung in sanitären Produkten wie sanitäre Servietten und Windeln geeignet sind; als Rohmaterial für Schwermetallionen adsorbierende Agenzien; zur Festigung von Schlamm und flüssigen Abfallmaterialien; als Basismaterial für auf Wasser basierende Gele; zur Vermeidung von Tau auf Wandmaterialien, Deckenmaterialien usw.; als Rohmaterial für Abdichtungsagenzien beim Wasserstrahlschneiden; und als Rohmaterial für feuerhemmende und/oder schalldämmende Baumaterialien.

Wenn ein Material von niedrigem Molekulargewicht in eine wässrige Lösung gelöst wird, um in einem erfindungsgemässen Wasser abscheidenden Agens zurückgehalten zu werden, kann das Wasser abscheidende Agens auch ein solches Material von niedrigem Molekulargewicht in der in der wässrigen Lösung gelösten Form zurückhalten. Als weitere charakteristische Eigenschaft des erfindungsgemässen Wasser abscheidenden Agens wird aufgeführt, dass, auch wenn das Agens schon Wasser in sich zurückgehalten hat, es noch immer eine schnelle Diffusion des Materials von niedrigem Molekulargewicht von der Lösung, in der das Material gelöst ist, zu sich hinein erlaubt, so dass es die Konzentration des Materials in der Lösung mit derjenigen im Agens ausgleicht. Als bestimmte Verwendung von solchen Eigenschaften ist es möglich, erfindungsgemässe Wasser abscheidende Agenzien zum Entfernen von Materialien von niedrigem Molekulargewicht aus einer wässrigen, gleichzeitig mit den Materialien von niedrigem Molekulargewicht auch makromolekulare Materialien wie Proteine enthaltenden Lösung oder Emulsion anzuwenden, obwohl eine solche Scheidung bisher unter Verwendung von permeablen Membranen u. dergl. ausgeführt wurde. Beispielsweise können erfindungsgemässe Wasser abscheidende Agenzien auf dem Gebiet der Reinigung von solchen makromolekularen Materialien angewandt werden, obwohl bisher üblicherweise die Meinung vorherrschte, dass es schwierig ist, Salze u. dergl. aus Lösungen von solchen makromolekularen Materialien zu entfernen. Ausserdem wird erwartet, dass erfindungsgemässe Wasser abscheidende Agenzien in Anbetracht ihrer Fähigkeit, die Diffusion von Materialien von niedrigem Molekulargewicht zu erlauben, als zurückhaltende Agenzien für Präparate zur dauerhaften Abgabe nützlich sein können.

Wie im vorstehenden beschrieben wurde, können erfindungsgemässe Wasser abscheidende Agenzien leicht regeneriert werden, indem von ihren Quell- und Schrumpfeigenschaften, die sie aufweisen, wenn ihre Temperatur geändert wird, Gebrauch gemacht wird. Da die erfindungsgemässe Wasser abscheidende Agenzien ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen, indem auch in gleichzeitiger Gegenwart eines anorganischen Salzes ihre Fähigkeit zum Absorbieren von Wasser nicht zu sehr reduziert wird und indem sie auch nach der Absorption von Wasser noch eine gute Formeinhaltung aufweisen, haben sie die nachfolgenden vorteilhaften Wirkungen gezeitigt. Als erste vorteilhafte Wirkung sei insbesondere genannt, dass die Abscheidung von Wasser nicht auf dessen Phasenänderung wie Verdampfung, Lyophilisierung u. dergl. basiert. Als Folge davon ermöglichen sie die Abscheidung von Wasser unter geringen Kosten. Die Abscheidung von Wasser unter Verwendung von einem oder mehreren der erfindungsgemässen Wasser abscheidenden Agenzien erfordert nicht unbedingt grosse Anlagen, was erlaubt, Anlagen zur Wasserabscheidung an Ort und Stelle wie gewünscht zu installieren. Zweitens können die erfindungsgemässen Wasser abscheidenden Agenzien die Konzentrationen von

wässrigen Lösungen bloss mittels einer Änderung deren Temperatur steuern, ohne darin eine Phasenänderung zu bewirken. Daher ist es möglich, den Verlust an jedem gelösten Stoff, der von seiner Denaturierung zufolge der Änderungen von Temperatur oder Phase verursacht wird, auf ein Mindestmass zu reduzieren. Drittens können die erfindungsgemässen Wasser abscheidenden Agenzien mehr Wasser absorbieren und daher abscheiden, wenn die Temperatur sinkt. Daher sind sie zur Konzentration oder Kristallisation von wässrigen Lösungen, die thermisch denaturierbare Materialien enthalten, äusserst wirksam. Viertens weisen die erfindungsgemässen Wasser abscheidenden Agenzien die Wirkung von Molekularsieben auf. Daher können sie selektiv die Konzentrationen von makromolekularen Materialien wie von Proteinen, Enzymen u. dergl. einstellen, ohne die Konzentrationen von Verbindungen mit niedrigerem Molekulargewicht wie Pufferangenzien u. dergl. zu ändern. Fünftens können die Mengen Wasser, welche die erfindungsgemässen Wasser abscheidenden Agenzien zurückhalten können, durch geeignetes Ändern der Wassertemperatur reversibel gesteuert werden. Somit ist es möglich, den Wassergehalt der umgebenden Atmosphäre durch Einstellen ihrer Temperatur zu steuern. Sechstens kann das absorbierte Wasser dank der Beschaffenheit der Harze sogar in einer wässrigen Lösung freigesetzt werden, sofern die Harze erwärmt werden. Zudem kann bewirkt werden, dass Wasser dank der Beschaffenheit der Harze durch diese hindurch schnell diffundiert. Somit weisen die Harze solche Vorteile auf, dass sie mit Leichtigkeit gewaschen und zu ihrer Wiederverwendung wiederholt regeneriert werden können.

Die Erfindung wird im nachstehenden unter Bezugnahme auf die Beispiele näher beschrieben. Es soll dabei im Auge behalten werden, dass die Erfindung nicht auf oder durch die nachfolgenden Beispiele eingeschränkt wird.

Beispiel 1

1 Gew.-% Tert-Butylperoxy-2-Äthylhexanoat enthaltenes N-Acryloylpyrrolidin wurde bei 40 °C während 50 Stunden stehengelassen, um lösungsmittelfreie Polymerisation durchzuführen, wodurch ein blockähnliches Polymer erhalten wurde. Das Polymer wurde dann zerdrückt und ein Pulveranteil desselben mit Teilchen im Bereich von 0,833 bis 0,147 mm lichte Maschenweite durchquerenden Grössen wurde als Probe gesammelt. Nach dem Schütten von 1,0 g der Probe in destilliertes Wasser von vorbestimmter Temperatur und Stehenlassen zum Quellen wurde die Probe durch Filtration durch einen Drahtsieb gesammelt, um das Mass ihrer Quellung festzustellen. Die Messwerte werden in der Tabelle I angegeben.

Tabelle 1

Temperatur (°C)	9	25	33	40
Mass der Quellung (g)	30,7	24,8	18,6	15,1
Temperatur (°C)	49	58	70	77
Mass der Quellung (g)	11,4	5,5	3,6	2,7

Beispiel 2

Es wurde 1,0 g der im Beispiel 1 erhaltenen Pulverprobe in einen 50-ml-Messzylinder geschüttet. Zunächst wurde es bei Raumtemperatur zum Quellen stehengelassen und das Volumen ihrer Quellung wurde durch Ablesen der Masseinteilung gemessen. Danach wurde die Probe während jeweils 15 Minuten nacheinander bei jeder der in der Tabelle 2 angegebenen Temperaturen und in derselben Reihenfolge wie in der Tabelle stehengelassen. Nach dem Aussetzen zu jeder

dieser Temperaturen wurde das Volumen der Quellung gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 2 angegeben.

Reihenfolge der Messung	9	10	11
Temperatur (°C)	58	50	32
Volumen der Quellung (ml)	8,9	15,4	26,7

Tabelle 2

Reihenfolge der Messung	1	2	3	4
Temperatur (°C)	32	25	10	25
Volumen der Quellung (ml)	26,7	31,6	36,4	31,8

Reihenfolge der Messung	5	6	7	8
Temperatur (°C)	32	50	58	68
Volumen der Quellung (ml)	26,7	15,8	8,9	6,0

5

Beispiele 3 bis 38

Pulverproben wurden jeweils durch Copolymerisation der ihnen entsprechenden, in der Tabelle 3 angegebenen Monomere und durch Mahlen der resultierenden Copolymere auf gleiche Weise wie im Beispiel 1 erhalten. Nach dem Vor-
 10 gehen von Beispiel 2 wurden die Volumen der Quellung von 1,0 g von jeder Pulverprobe bei jeweils 25 °C und 50 °C gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Beispiel	Copolymer-Zusammensetzung (Gew.-%)	Volumen des Quellens (ml)	
		25 °C	50 °C
3	N-n-Propylacrylamid (99.9)/N,N'-Methylenbisacrylamid (0.1)	15,0	5,5
4	N-Acryloylpyrrolidin (85)/Methylmethacrylat (15)	11,5	4,5
5	N-Acryloylpyrrolidin (99)/Äthylenglycol #600 Dimethacrylat (1)	9,0	2,5
6	N,N-Dimethylacrylamid (99.9)/N,N'-Methylenbisacrylamid (0.1)	22,0	19,5
7	N-Acryloylpyrrolidin (90)/N-Äthylacrylamid (10)	24,0	6,5
8	N-Acryloylpyrrolidin (90)/Acrylonitril (10)	11,5	5,5
9	N-Acryloylpyrrolidin (99)/N,N-Diallylacrylamid (1)	12,0	5,0
10	N-Acryloylpyrrolidin (99)/Hydroxyäthylmethacrylat (1)	19,0	6,0
11	N-Acryloylpyrrolidin (90)/Vinylacetat (10)	15,0	6,5
12	N-Äthylacrylamid (99.9)/N,N'-Methylenbisacrylamid (0.1)	22,0	15,0
13	N-Acryloylpyrrolidin (99)/N-Methylolacrylamid (1)	9,0	5,0
14	N-Acryloylpyrrolidin (90)/APPS-Na ¹⁾ (10)	90,0	50,0 (gemessen bei 90 °C)
15	N-Acryloylpyrrolidin (99.9)/N,N'-Methylenbisacrylamid (0.1)	23,0	8,0
16	N-Acryloylpyrrolidin (99.9)/AMPS ²⁾ (0.1)	30,0	13,0
17	N-Acryloylpyrrolidin (90)/N-Acryloylpiperidin (10)	26,0	5,0
18	N-Acryloylpyrrolidin (95)/Methylmethacrylat (5)	24,0	6,0
19	N-Acryloylpyrrolidin (90)/N,N-Dimethylacrylamid (10)	34,0	18,5
20	N-Acryloylpyrrolidin (99)/Vinylacetat (1)	31,0	8,0
21	N-Acryloylpyrrolidin (99)/N-Methacryloylpiperidin (1)	32,0	7,0
22	N-Acryloylpyrrolidin (99)/Triäthylenglycoldiacrylat (1)	8,0	4,0
23	N-Acryloylpyrrolidin (99)/Acrylsäure (1)	24,0	7,5
24	N-Acryloylpyrrolidin (99)/Methacrylsäure (1)	12,0	7,0
25	N-Acryloylpyrrolidin (99)/Polyäthylenglycol #400 Dimethacrylat (1)	8,0	5,0
26	N-Acryloylpyrrolidin (90)/Hydroxyäthylacrylat (10)	16,0	6,0
27	N-Acryloylpyrrolidin (99)/Triäthylenglycoldimethacrylat (1)	8,0	4,0
28	N-Acryloylpyrrolidin (99)/Styrol (1)	18,5	6,0
29	N-Acryloylpyrrolidin (95)/Polyäthylenglycol #600 Diacrylat (5)	10,0	4,5
30	N-Acryloylpyrrolidin (90)/DMAPMA ³⁾ (10)	12,0	9,5
31	N-Acryloylpyrrolidin (99)/Acrylamid (1)	28,0	12,0
32	N-Acryloylpyrrolidin (99)/N-n-Butylacrylamid (10)	16,0	5,5
33	N-Acryloylpyrrolidin (90)/N,N'-Diäcryloylimid (1)	8,0	4,5
34	N-Acryloylpyrrolidin (99)/Polyäthylenglycol #400 Diacrylat (/)	8,0	5,0
35	N-Acryloylpyrrolidin (99)/N-n-Hexylacrylamid (1)	23,0	6,0
36	N-Acryloylpyrrolidin (90)/N-Methacryloylpyrrolidin (10)	34,0	11,5
37	N-Acryloylpyrrolidin (90)/N-Vinyl-2-Pyrrolidon (10)	11,5	6,5
38	N-Acryloylpyrrolidin (99)/Äthylacrylat (1)	20,0	6,5

Note: ¹⁾ APPS-Na: Natrium-2-Acrylamido-2-Phenylpropansulfonat

²⁾ AMPS: 2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonsäure

³⁾ DMAPMA: Dimethylaminopropylmethacrylamid

Beispiel 39

In ein Dewargefäß wurde eine 30%-ige wässrige Lösung von N-Acryloylpyrrolidin eingegeben. Nach dem Reinigen der Lösung mit gasförmigen Stickstoff wurden Natriumhydrogensulfid und Kaliumpersulfat bei 30 °C zugesetzt, jedes in einer Menge von 0,5 Gew.-%, bezogen auf das N-Acry-

loylpyrrolidin. Das N-Acryloylpyrrolidin wurde dann adiabatisch polymerisiert. Das resultierende Gel wurde zerhackt und anschliessend bei 120 °C getrocknet. Es wurde dann zu Pulver zerrieben und davon eine 0,833 bis 0,147 mm lichte Maschenweite durchquerende Fraktion als Probe gesammelt. Nach dem Verfahren von Beispiel 2 wurden die Volu-

men der Quellung von 1,0 g der Pulverprobe jeweils bei 25 °C und 50 °C gemessen. Der gefundene Wert war 22,0 ml bzw. 7,5 ml.

Beispiel 40

Eine 20%-ige wässrige Lösung von N-Isopropylacrylamid, die 10 000 ppm N,N'-Methylenbisacrylamid enthielt, wurde auf gleiche Weise wie im Beispiel 39 adiabatisch polymerisiert. Durch Ausführen von nachfolgenden Behandlungen auch auf gleiche Weise wie im Beispiel 39 wurde eine Pulverprobe erhalten. Nach dem Verfahren von Beispiel 2 wurden die Volumen der Quellung von 1,0 g der Pulverprobe bei jeweils 25 °C und 50 °C gemessen. Der gefundene Wert war 19,0 ml bzw. 11,0 ml

Beispiele 41 bis 44

Jeder der in Tabelle 4 angegebenen wässrigen Elektrolytlösungen wurde zu 1,0 g der im Beispiel 1 erhaltenen Pulverprobe zugesetzt. Auf gleiche Weise wie im Beispiel 2 wurde die Volumen ihrer Quellung bei jeweils 30 °C gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Beispiel	Elektrolyt	Konzentration (g/100 g Wasser)	Quellungs- volumen (ml)
41	Natriumchlorid	5,8	24,4
42	Calciumchlorid	1,1	30,6
43	Ammoniumsulfat	1,3	21,9
44	Meerwasser		25,5

Beispiel 45

Ein Gramm der im Beispiel 1 erhaltenen Probe wurde zu 100 ml einer 3,5%-igen wässrigen NaCl-Lösung bei 30 °C zugesetzt. Die resultierende Mischung wurde dann 1 Stunde stehengelassen. Danach ergab eine Messung der Konzentration von NaCl in der wässrigen Lösung einen Wert von 3,5%. Das Volumen ihrer Quellung betrug zu diesem Zeitpunkt 25,3 ml. Danach wurde sie auf 10 °C gekühlt und während 15 Minuten stehengelassen. Eine Messung der Konzentration von NaCl in der wässrigen Lösung ergab einen Wert von 3,5%. Zu diesem Zeitpunkt betrug das Volumen ihrer Quellung 33,4 ml. Sie wurde dann auf 50 °C erwärmt und während 15 Minuten stehengelassen. Eine Messung der Konzentration von NaCl in der wässrigen Lösung ergab einen Wert von 3,5%. Das Volumen ihrer Quellung betrug zu diesem Zeitpunkt 19,5 ml.

Beispiel 46

Nachdem man eine Portion der im Beispiel 1 erhaltenen Pulverprobe in destilliertem Wasser quellen liess, wurden 20 g des resultierenden Gels gesammelt. Dieses wurde dann in 30 ml einer 5,0%-igen Lösung von Natriumchlorid in Wasser gegossen und die resultierende Mischung wurde anschliessend gerührt. Drei Minuten später wurde die Konzentration von Natriumchlorid in der wässrigen Lösung mittels ihres Brechungsindex gemessen. Sie wurde gleich 3,1% gefunden. Andererseits wurde die so gequollene Probe durch Filtration gesammelt und danach auf 60 °C erwärmt, um Wasser freizusetzen. Eine Messung der Konzentration des im freigesetzten Wasser enthaltenen Natriumchlorids ergab einen Wert von 3,1%.

Beispiel 47

Bei 15 °C wurden zu 0,5 g der im Beispiel 1 erhaltenen Pulverprobe 30 g von handelsüblicher Milch zugesetzt. Nach dem Rühren der resultierenden Mischung wurde diese fil-

triert. Das Gewicht des Filtrats betrug 21 g. Daher wurden 9 g ihres Wassers entfernt.

Beispiel 48

Nachdem man eine Portion der im Beispiel 1 erhaltenen Pulverprobe in destilliertem Wasser quellen liess, wurde die resultierende Mischung durch ein Glasfilter filtriert. Es wurde kein Wasser freigesetzt, auch als ein auf dem Filter zurückgelassenes, Wasser enthaltendes Gel mittels einer Glasplatte gepresst wurde. Damit wurde das Zurückhalten von Wasser bestätigt.

Beispiel 49

Nach dem Zusetzen von 0,2 g der im Beispiel 1 erhaltenen Pulverprobe zu 35 ml Benzol mit einem Wassergehalt von 800 ppm und nach gründlichem Rühren der resultierenden Mischung wurde der Wassergehalt des Benzols gemessen. Es wurde gefunden, dass sein Wert auf 400 ppm gesunken war.

Beispiel 50

Ein Entwässerungstest wurde unter Druck bei Verwendung von digeriertem Schlamm, das im vorhinein mit einem kationischen Flockungsmittel flockuliert wurde, durchgeführt. Insbesondere wurden in einem Zylinder mit einem Innendurchmesser von 9 cm ein Blatt Filterpapier, eine Portion der im Beispiel 1 erhaltenen Pulverprobe, ein anderes Blatt Filterpapier, eine Portion des so flockulierten Schlammes, ein weiteres Blatt Filterpapier, eine Portion der im Beispiel 1 erhaltenen Pulverprobe und noch ein weiteres Blatt Filterpapier in der angegebenen Reihenfolge übereinandergelegt. Dieses Gebilde wurde dann bei einem Druck von 3 bar während 5 Minuten nach unten gepresst. Nach dem Pressen während der angegebenen Zeitdauer wurden die Filterpapiere weggeschält, um den Wassergehalt des Schlammes zu messen. Dieser wurde gleich 55% gefunden.

Andererseits wurde ein anderer Entwässerungstest unter Druck in einer dem gleich vorangehenden ähnlichen Weise durchgeführt, mit der Ausnahme, dass eine ähnliche Portion desselben Schlammes nur zwischen Filterpapier sandwichartig geklemmt wurde. Der Wassergehalt des so behandelten Schlammes wurde gleich 61% gefunden.

Beispiel 51

Zu 50 g eines SBR Latex von 43%-iger Konzentration (Markenname «Polylac 755»; ein Erzeugnis der Mitsui-Toatsu Chemicals, Inc.) wurden bei Raumtemperatur 0,5 g der im Beispiel 1 erhaltenen Pulverprobe zugesetzt. Die resultierende Mischung wurde gründlich gerührt. Die Mischung wurde dann filtriert. Die Konzentration des SBR Latex war im Filtrat gleich 49%.

Beispiel 52

5 g N-Acryloylpyrrolidin wurden in ein 5-ml-Reagenzglas eingegeben, worauf ein Zusatz von 0,02 g 5-Butylperoxy-2-Äthylhexanoat erfolgte. Es wurde eine Polymerisation in Masse bei 40 °C durchgeführt, um ein blockähnliches Polymer zu erhalten. Das Polymer wurde dann gemahlen und eine 0,833 bis 0,147 mm lichte Maschenweite durchquerende Fraktion als Probe gesammelt. Danach wurden 0,5 g der Pulverprobe bei Raumtemperatur zu 50 g eines SBR Latex von 43%-iger Konzentration (Markenname «Polylac 755»; ein Erzeugnis der Mitsui-Toatsu Chemicals, Inc.) zugesetzt. Nach gründlichem Rühren der resultierenden Mischung wurde die Konzentration des flüssigen Latex gemessen. Sie wurde gleich 49% gefunden. Dann wurde der flüssige Latex auf 10 °C gekühlt und anschliessend gründlich gerührt. Seine Konzentration wurde wieder gemessen. Sie betrug 58%. Der

flüssige Latex wurde danach auf 40 °C erwärmt und anschließend gründlich gerührt. Eine Messung seiner Konzentration ergab einen Wert von 45%. Der flüssige Latex wurde wiederum bei Raumtemperatur gründlich gerührt. Seine Konzentration wurde gemessen und gleich 48% gefunden.

Beispiel 53

Eine 0,5 Gew.-% N,N'-Methylenbisacrylamid enthaltende wässrige Lösung von N-Acryloylpyrrolidin wurde durch Lösen von 507 g N-Acryloylpyrrolidin und 2,6 g N,N'-Methylenbisacrylamid in 1170 g Wasser zubereitet. Nach einem Kühlen der wässrigen Lösung auf 10 °C wurde diese in einen 2-l-Dewarkolben aus Edelstahl eingegeben. Gasförmiger Stickstoff wurde durch einen Kügelchenfilter in die wässrige Lösung während 1 Stunde unter Blasenbildung mit einer Abgaberate von 1 l/min eingeleitet. Dann wurden gleichzeitig eine wässrige Lösung von in 10 g Wasser gelösten 2,55 g Ammoniumpersulfat und eine andere wässrige Lösung von in 10 g Wasser gelösten 1,16 g Natriumhydrogensulfat der mit N₂-Blasen durchsetzten wässrigen Lösung zugesetzt, worauf eine adiabatische Polymerisation der Reagenzien stattfand. Das resultierende Gel wurde zerhackt, getrocknet und gemahlen. Eine 0,833 bis 0,147 mm lichte Maschenweite durchquerende Fraktion wurde als Probe gesammelt. Danach wurden 0,5 g der Pulverprobe zu 20 ml einer 0,5%-igen wässrigen Lösung von Rinderserumalbumin zugesetzt. Die resultierende Mischung wurde während 1 Stunde bei einer bestimmten Temperatur gerührt. Dann wurde sie 5 Minuten stehengelassen. Zur Messung ihrer Konzentration wurde die optische Absorption des resultierenden Überstands bei 254 nm gemessen. Das Rühren der Pulverprobe und der wässrigen Lösung von Rinderserumalbumin wurde bei 30 °C, 15 °C und 5 °C durchgeführt. Die jeweils diesen Temperaturen entsprechenden Konzentrationen dieser Überstände wurden gleich 0,71% (bei 30 °C), 0,78% (bei 15 °C) und 0,83% (bei 5 °C) gefunden. Ausserdem wurde die Pulverprobe jeweils vor und nach jeder Messung unter dem Mikroskop untersucht. Es wurde gefunden, dass die Pulverprobe

durch die Temperaturänderung oder das Rühren nicht gemahlen oder sonstwie physikalisch beeinträchtigt wurde.

Beispiel 54

Zu 10 g einer wässrigen Lösung, die durch Lösen von Rinderserumalbumin in einer 0,9%-igen wässrigen Lösung von NaCl auf solche Weise hergestellt wurde, dass die Konzentration des Rinderserumalbumins gleich 1% war, wurden 10 g eines Gels (Wassergehalt: 9,5 g), das dadurch erhalten wurde, dass man die Pulverprobe des Beispiels 53 in destilliertem Wasser quellen liess, zugesetzt. Nach dem Rühren der resultierenden Mischung bei Raumtemperatur während 15 Minuten wurde die optische Absorption des resultierenden Überstands bei 254 nm gemessen, um die Konzentration des Rinderserumalbumins in der wässrigen Lösung zu bestimmen. Diese Konzentration des Rinderserumalbumins betrug 0,75%. Andererseits ergab eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung eine Konzentration an NaCl von 0,47%. Als die Lösung auf 30 °C erwärmt wurde, fiel die Konzentration des Rinderserumalbumins auf 0,71%. Als sie auf 15 °C gekühlt wurde, erhöhte sich die Konzentration des Rinderserumalbumins auf 0,78%. Eine weitere Kühlung der Lösung auf 5 °C erhöhte die Konzentration des Rinderserumalbumins weiter auf 0,83%. Danach wurde die Lösung wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Die Konzentration des Rinderserumalbumins verminderte sich auf 0,75%. Übrigens wurde die Konzentration von Natriumchlorid während der vorstehend beschriebenen Messungen auf 0,47% gehalten.

Beispiele 55 bis 62

Zu 20 g einer 0,5%igen wässrigen Lösung der Polyäthylenglycole, deren Molekulargewichte jeweils in der Tabelle 5 angegeben werden, wurden 0,5 g der im Beispiel 53 erhaltenen Pulverprobe zugesetzt. Nach dem Rühren der so hergestellten Mischung bei einer vorbestimmten Temperatur während 30 Minuten wurde der Brechungsindex des resultierenden Überstands gemessen, um die Konzentration des Polyäthylenglycols im Überstand zu bestimmen. Die Resultate sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

Beispiel	Molekulargewicht vom Polyäthylenglycol	Konzentration im Überstand (%)			25 °C	10 °C
		25 °C	50 °C	10 °C		
55	200	0,55	0,51	0,53	—	—
56	600	0,52	0,54	0,52	—	—
57	1'000	0,53	0,53	0,57	—	—
58	2'000	0,59	0,57	0,61	0,59	0,60
59	4'000	0,62	0,56	0,64	0,61	0,65
60	6'000	0,75	0,62	0,84	0,74	0,86
61	11'000	0,76	0,62	0,87	0,77	0,86
62	20'000	0,82	0,64	0,87	0,82	0,89

Beispiele 63 bis 67

Unter Verwendung von 0,5 g der im Beispiel 53 erhaltenen Pulverprobe und von 20 ml einer 0,5%-igen wässrigen Lösung von je einem Dextran mit den in der Tabelle 6 ange-

gebenen Molekulargewichten wurde die Konzentration des Dextrans in den entsprechenden Überständen auf gleiche Weise wie im Beispiel 55 gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

Beispiel	Molekulargewicht vom Dextran	Konzentration im Überstand (%)		
		50 °C	25 °C	10 °C
63	180 (Fructose)	0,57	0,56	0,56
64	9'000	0,52	0,59	0,63
65	40'000	0,54	0,69	0,79
66	460'000	0,51	0,71	0,80
67	2'000'000	0,54	0,71	0,80

Beispiele 68 bis 71

Unter Verwendung von 10 g eines durch Quellen der im Beispiel 53 erhaltenen Pulverprobe in destilliertem Wasser erhaltenen Gels (Wassergehalt: 9,5 g) und von 10 g einer 1%-igen wässrigen Lösung von je einem Dextran mit den in

der Tabelle 7 angegebenen Molekulargewichten wurde die Konzentration des Dextrans in den entsprechenden Überständen auf gleiche Weise wie im Beispiel 55 gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

Beispiel	Molekulargewicht vom Dextran	Konzentration im Überstand (%)				
		25 °C	50 °C	10 °C	25 °C	10 °C
68	9'000	0,59	0,52	0,63	0,52	0,64
69	40'000	0,69	0,54	0,79	0,68	0,79
70	460'000	0,71	0,51	0,80	0,71	0,80
71	2'000'000	0,71	0,54	0,80	0,70	0,82

Beispiele 72 bis 76

Unter Verwendung von 0,05 g der im Beispiel 53 erhaltenen Pulverprobe und von 2 ml einer 0,5%-igen wässrigen Lösung von je einem Protein mit den in der Tabelle 8 ange-

gebenen Molekulargewichten wurde die Konzentration des Proteins im entsprechenden Überstand auf gleiche Weise wie im Beispiel 53 gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

Beispiel	Protein Name	Molekulargewicht	Konzentration im Überstand (%)		
			50 °C	25 °C	10 °C
72	Lysozym	14'300	0,51	0,69	0,83
73	-Laktoglobulin	18'400	0,62	0,66	0,76
74	Trypsinogen	24'000	0,53	0,56	0,62
75	Pepsin	34'700	0,52	0,61	0,77
76	Eiweiss	45'000	0,67	0,70	0,76

Beispiel 77

Unter Verwendung einer 30%-igen wässrigen Lösung von N-n-Propylacrylamid, die 0,5 Gew.-% N,N-Methylenbisacrylamid enthielt, wurde eine Pulverprobe auf gleiche Weise wie im Beispiel 53 erhalten. Unter Verwendung von 0,6 g der Pulverprobe und von 20 ml einer 0,5%-igen wässrigen Lösung von Rinderserumalbumin wurde die Konzentration des Rinderserumalbumins in der wässrigen Lösung bei verschiedenen Temperaturen auf gleiche Weise wie im Beispiel 53 gemessen. Die gefundenen Konzentrationen betrugen jeweils 0,63% (bei 30 °C), 0,70% (bei 15 °C) und 0,84% (bei 5 °C).

Beispiel 78

Unter Verwendung von 10 g eines durch Quellen eines Teils der im Beispiel 77 erhaltenen Pulverprobe in destilliertem Wasser erhaltenen Gels (Wassergehalt: 9,4 g) wurde die Konzentration von Rinderserumalbumin bei verschiedenen

Temperaturen auf gleiche Weise wie im Beispiel 53 gemessen. Bei Raumtemperatur betrug die Konzentration 0,65%. Bei Erwärmung auf 30 °C fiel sie auf 0,63%. Bei Kühlung auf 15 °C stieg sie auf 0,70%. Bei weiterer Kühlung auf 5 °C stieg die Konzentration auf 0,84%. Sie fiel jedoch wieder auf 0,69% bei Erwärmung zurück auf die Raumtemperatur. Während dieser Messungen blieb die Konzentration des Natriumchlorids konstant bei 0,46%.

Beispiele 79 bis 83

Unter Verwendung von 0,6 g der im Beispiel 77 erhaltenen Pulverprobe und von 20 g einer 0,5%-igen wässrigen Lösung von je einem Polyäthylenglycol mit den in der Tabelle 9 angegebenen Molekulargewichten wurde die Konzentration des Polyäthylenglycols in den entsprechenden Überständen auf gleiche Weise wie im Beispiel 55 gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9

Beispiel	Molekulargewicht von Polyäthylenglycol	Konzentration im Überstand (%)				
		25 °C	50 °C	10 °C	50 °C	25 °C
79	1'000	0,54	0,51	0,52	—	—
80	2'000	0,56	0,56	0,56	—	—
81	4'000	0,59	0,55	0,59	0,54	0,58
82	6'000	0,65	0,59	0,74	0,59	0,64
83	11'000	0,64	0,54	0,71	0,52	0,65

Beispiele 84 bis 88

Unter Verwendung von 0,6 g der im Beispiel 77 erhaltenen Pulverprobe und von 20 ml einer 0,5%-igen wässrigen Lösung von je einem Dextran mit den in der Tabelle 10 an-

gegebenen Molekulargewichten wurde die Konzentration des Dextrans in den entsprechenden Überständen auf gleiche Weise wie im Beispiel 55 gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10

Beispiel	Molekulargewicht vom Dextran	Konzentration im Überstand (%)		
		50 °C	25 °C	10 °C
84	180 (Fruktose)	0,51	0,54	0,52
85	9'000	0,54	0,62	0,62
86	40'000	0,52	0,63	0,63
87	460'000	0,53	0,66	0,80
88	2'000'000	0,54	0,67	0,76

Beispiele 89 bis 92

Unter Verwendung von 10 g eines durch Quellen eines Teils der im Beispiel 77 erhaltenen Pulverprobe in destilliertem Wasser erhaltenen Gels (Wassergehalt: 9,4 g) und von 10 g einer 1%-igen wässrigen Lösung von je einem Dextran mit den in der Tabelle 11 angegebenen Molekulargewichten wurde die Konzentration des Dextrans in den entsprechenden Überständen auf gleiche Weise wie im Beispiel 55 gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11

Beispiel	Molekulargewicht vom Dextran	Konzentration im Überstand (%)			25 °C	10 °C
		25 °C	50 °C	10 °C		
68	9'000	0,62	0,54	0,62	0,61	0,64
69	40'000	0,63	0,52	0,63	0,60	0,63
70	460'000	0,66	0,53	0,80	0,65	0,80
71	2'000'000	0,67	0,54	0,76	0,67	0,77

Beispiele 93 bis 97

Unter Verwendung von 0,06 g der im Beispiel 77 erhaltenen Pulverprobe und von 2 ml einer 0,5%-igen wässrigen Lösung von je einem Protein mit den in der Tabelle 12 angegebenen Molekulargewichten wurde die Konzentration des Proteins im entsprechenden Überstand auf gleiche Weise wie im Beispiel 53 gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 12 angegeben.

gebenen Molekulargewichten wurde die Konzentration des Proteins im entsprechenden Überstand auf gleiche Weise wie im Beispiel 53 gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12

Beispiel	Protein Name	Molekulargewicht	Konzentration im Überstand (%)		
			30 °C	20 °C	10 °C
93	Lysozym	14'300	0,53	0,56	0,61
94	β-Laktoglobulin	18'400	0,52	0,67	0,85
95	Trypsinogen	24'000	0,53	0,62	0,80
96	Pepsin	34'700	0,55	0,64	0,80
97	Eiweiss	45'000	0,54	0,68	0,82

Beispiele 98 bis 102

Nachdem eine 4,7 Gew.-% Natrium-2-Acrylamido-2-Phenylpropansulfonat enthaltende wässrige Lösung von N-Acryloylpyrrolidin der Suspensionspolymerisation mit Salzfällung unter Verwendung von Mirabilite u. dergl. unterzogen wurde, wurden die resultierenden Gelkugeln getrocknet, um eine Probe zu erhalten. Zur Bildung eines Gels wurden die Probenkugeln in destilliertem Wasser der Quell-

lung unterzogen. Unter Verwendung von 10 g des so hergestellten Gels (Wassergehalt: 9,75 g) und von 10 g einer 1%-igen wässrigen Lösung von je einem Polyäthylenglycol mit den in der Tabelle 13 angegebenen Molekulargewichten wurde die Konzentration des Polyäthylenglycols in den entsprechenden Überständen auf gleiche Weise wie im Beispiel 55 gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13

Beispiel	Molekulargewicht vom Polyäthylenglycol	Konzentration im Überstand (%)			50 °C	25 °C
		25 °C	50 °C	10 °C		
98	2'000	0,62	0,61	0,64	0,62	0,65
99	4'000	0,65	0,65	0,69	0,66	0,70
100	6'000	0,74	0,70	0,84	0,74	0,83
101	11'000	0,79	0,68	0,87	0,79	0,87
102	20'000	0,84	0,67	0,95	0,84	0,96

Beispiele 103 bis 106

Unter Verwendung von 0,25 g der im Beispiel 98 erhaltenen Probenkugeln und von 20 g einer 0,5%-igen wässrigen Lösung von je einem Dextran mit den in der Tabelle 14

angegebenen Molekulargewichten wurde die Konzentration des Dextrans in den entsprechenden Überständen auf gleiche Weise wie im Beispiel 55 gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14

Beispiel	Molekulargewicht vom Dextran	Konzentration im Überstand (%)				
		25 °C	50 °C	10 °C	50 °C	25 °C
103	9'000	0,60	0,59	0,62	0,57	0,60
104	40'000	0,80	0,63	0,90	0,63	0,80
105	460'000	0,98	0,66	1,18	0,65	0,97
106	2'000'000	1,02	0,68	1,23	0,69	1,02

Beispiel 107

Zu 30 g handelsüblicher Milch wurden bei 15 °C 0,5 g der im Beispiel 98 erhaltenen Probenkügelchen zugesetzt. Nach dem Rühren der resultierenden Mischung wurde diese filtriert. Das Gewicht des resultierenden Filtrats betrug 18 g. Insbesondere wurden 12 g Wasser entfernt.

Beispiel 108

Zu 50 g eines SBR Latex von 43%-iger Konzentration (Markenname «Polylac 755»; ein Erzeugnis der Mitsui-Toatsu Chemicals, Inc.) wurden bei Raumtemperatur 0,5 g der im Beispiel 98 erhaltenen Probenkügelchen zugesetzt. Die resultierende Mischung wurde bei der gleichen Temperatur gerührt. Nach gründlichen Rühren wurde sie filtriert. Die Konzentration des SBR Latex im Filtrat wurde gleich 49% gefunden.

Beispiele 109 bis 113

Unter Verwendung von 0,25 g der im Beispiel 98 erhaltenen Probenkügelchen und von 20 ml einer 0,5%-igen wässrigen Lösung von je einem Polyäthylenglycol mit den in der Tabelle 15 angegebenen Molekulargewichten wurde die Konzentration des Polyäthylenglycols in den entsprechenden Überständen auf gleiche Weise wie im Beispiel 55 gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15

Beispiel	Molekulargewicht vom Polyäthylenglycol	Konzentration im Überstand (%)		
		50 °C	25 °C	10 °C
109	2'000	0,61	0,62	0,64
110	4'000	0,65	0,65	0,69
111	6'000	0,70	0,74	0,84
112	11'000	0,68	0,79	0,87
113	20'000	0,67	0,84	0,95

Beispiele 114 bis 117

Unter Verwendung von 0,25 g der im Beispiel 98 erhaltenen Probenkügelchen und von 20 ml einer 0,5%-igen wässrigen Lösung von je einem Dextran mit den in der Tabelle 16 angegebenen Molekulargewichten wurde die Konzentration des Dextrans in den entsprechenden Überständen auf gleiche Weise wie im Beispiel 55 gemessen. Die Resultate werden in der Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16

Beispiel	Molekulargewicht vom Dextran	Konzentration im Überstand (%)		
		50 °C	25 °C	10 °C
114	9'000	0,59	0,60	0,62
115	40'000	0,63	0,80	0,90
116	460'000	0,66	0,98	1,18
117	2'000'000	0,68	1,02	1,23

Beispiel 118

Einer Lösung von 5 Gew.-% N-Acryloylpyrrolidin in Benzol wurde Azobisisobutyronitril in einer Menge von 1 Gew.-%, bezogen auf N-Acryloylpyrrolidin, zugesetzt. Die Reagenzien wurden einer Polymerisation bei 60 °C während 5 Stunden unter einem Stickstoffstrom unterzogen. Nach der Polymerisation wurden 5 Folien von aus Polypropylen gefertigtem nichtgewobenem Stoff (Markenname «Neunetz»; ein Produkt der Mitsui-Toatsu Chemicals, Inc.) übereinandergeschichtet und danach in die Benzollösung eingetaucht, um sie mit der Benzollösung zu imprägnieren. Anschliessend wurde der nichtgewobene Stoff aus der Benzollösung herausgezogen und während 10 Stunden in einem auf 150 °C gehaltenen Trocknungsgerät stehengelassen. Nach dem Trocknen wurde der nichtgewobene Stoff durch Fingerdruck leicht zu einer breiartigen Substanz zerdrückt. Nach dem Suspensieren von 1,0 g der breiartigen Probe in destilliertes Wasser wurde die resultierende Suspension filtriert. Das Gewicht der Probe wurde gleich 3,1 g gefunden. Insbesondere hatte die Probe 2,1 g Wasser absorbiert.

Beispiel 119

Eine 5000 ppm N,N'-Methylenbisacrylamid enthaltende 30%-ige wässrige Lösung von N-Acryloylmorpholin wurde in einen Dewarkolben eingegeben und dann mit gasförmigen Stickstoff gespült. Danach wurde 2,2'-Azobis(2-Amidinopropan) Hydrochlorid bei 20 °C in einer Menge von 1,3 Gew.-%, bezogen auf N-Acryloylmorpholin, zugesetzt. Die Reagenzien wurden einer adiabatischen Polymerisation unterzogen. Das resultierende Gel wurde zerhackt und dann bei 120 °C getrocknet. Es wurde anschliessend gemahlen und eine 0,833 bis 0,147 mm lichte Maschenweite durchquerende Fraktion wurde als Probe gesammelt. Nach dem Verfahren gemäss Beispiel 2 wurden die Volumen der Quellung von 1,0 g der Pulverprobe bei jeweils 25 °C und 50 °C gemessen. Sie wurden jeweils gleich 14,5 ml und 11,5 g gefunden.

Beispiel 120

Eine Pulverprobe wurde durch Ausführen von Polymerisation und Mahlen auf gleiche Weise wie im Beispiel 119 erhalten, mit der Ausnahme, dass N-Äthylmethacrylamid anstelle von N-Acryloylmorpholin verwendet und der Polymerisationsinitiator bei 50 °C zugesetzt wurde. Auf gleiche Weise wie im Beispiel 2 wurden die Volumen der Quellung von 1,0 g der Pulverprobe bei jeweils 25 °C und 50 °C gemessen. Sie wurden jeweils gleich 18,5 ml und 13,5 g gefunden.

Beispiel 121

Eine Pulverprobe wurde durch Ausführen von Polymerisation und Mahlen auf gleiche Weise wie im Beispiel 119 erhalten, mit der Ausnahme, dass eine 10 000 ppm N,N'-Methylenbisacrylamid enthaltende 30%-ige wässrige Lösung von N-n-Propylmethacrylamid (50%) und N,N-Dimethacrylamid (50%) als Monomerlösung verwendet und Kaliumpersulfat sowie Natriumbisulfat als Polymerisationsinitiatoren in Mengen von jeweils 1,5% und 0,69%, bezogen auf die Monomere, bei 30 °C zugesetzt wurden. Auf gleiche Weise wie im Beispiel 2 wurden die Volumen der Quellung

von 1,0 g der Pulverprobe bei jeweils 25 °C und 50 °C gemessen. Sie wurden jeweils gleich 28,0 ml und 21,0 gefunden.

Vergleichsbeispiel 1

Eine 5000 ppm N,N'-Methylenbisacrylamid enthaltende 30%-ige wässrige Lösung von N-n-Butylacrylamid in N,N-Dimethylformamid wurde in einen Dewarkolben eingegeben. Nach dem Spülen der Lösung mit gasförmigen Stickstoff wurde Azobisisobutyronitril bei 30 °C in einer Menge von 1,5 Gew.-% zugesetzt. Die Reagenzien wurden einer adiabatischen Polymerisation unterzogen. Das resultierende Gel wurde zerhackt und dann bei 120 °C getrocknet. Es wurde anschliessend gemahlen und eine 0,833 bis 0,147 mm lichte Maschenweite durchquerende Fraktion wurde als Probe gesammelt. Nach dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 1 wurden die Gewichte der Quellung von 1,0 g der Pulverprobe bei jeweils 25 °C und 50 °C gemessen. Sie wurden jeweils gleich 2,2 g und 2,0 g gefunden.

Vergleichsbeispiel 2

Eine Pulverprobe wurde durch Ausführen von Polymerisation und Mahlen auf gleiche Weise wie im Vergleichsbeispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass N,N-Diäthylacrylamid anstelle von N-n-Butylacrylamid verwendet wurde. Auf gleiche Weise wie im Beispiel 1 wurden die Gewichte der Quellung von 1,0 g der Pulverprobe bei jeweils 25 °C und 50 °C gemessen. Sie wurden jeweils gleich 4,8 g und 2,5 g gefunden.

Vergleichsbeispiel 3

Eine Pulverprobe wurde durch Ausführen von Polymerisation und Mahlen auf gleiche Weise wie im Vergleichsbeispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass N-Acryloylpiperidin anstelle von N-n-Butylacrylamid verwendet wurde. Auf gleiche Weise wie im Beispiel 1 wurden die Gewichte der Quellung von 1,0 g der Pulverprobe bei jeweils 25 °C und 50 °C gemessen. Sie wurden jeweils gleich 3,3 g und 2,3 g gefunden.