

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 618 787

(21) N° d'enregistrement national :

88 10202

(51) Int Cl⁴ : C 08 F 20/00, 2/10, 2/50.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 28 juillet 1988.

(71) Demandeur(s) : DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD. -
JP.

(30) Priorité : JP, 28 juillet 1987, n° 188230/1987.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 3 février 1989.

(72) Inventeur(s) : Akira Yada ; Shusaku Matsumoto.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(73) Titulaire(s) :

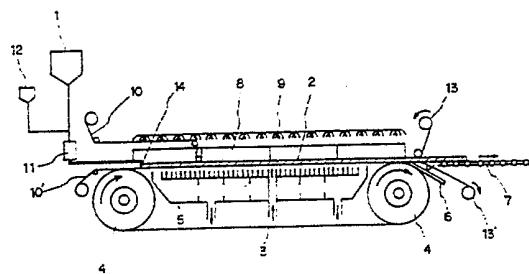
(74) Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Martin, Schrimpf,
Warcoin et Ahner.

(54) Procédé pour préparer en continu des gels de polymère acrylique.

(57) L'invention concerne un procédé pour préparer en continu
un gel de polymère acrylique utilisant un appareil de photopo-
lymérisation avec support mobile et chambre perméable à la
lumière et non au gaz.

Celui-ci comporte :

- la réduction de la teneur en oxygène dans une solution
acrylique et dans l'atmosphère régnant au-dessus de la
solution,
 - l'alimentation en continu d'un film synthétique sur le
support en mouvement et l'alimentation en continu de la
solution de monomère sur ledit film synthétique;
 - l'irradiation de la solution de monomère pour initier la
polymérisation et la poursuivre jusqu'à ce que ladite solution
de monomère soit non fluide;
 - l'alimentation en continu d'un film synthétique à la sur-
face de ladite solution de monomère et poursuite de la poly-
mérisation jusqu'à l'obtention d'un gel et pelage des films
inférieur et supérieur libérant ainsi la feuille de gel avec
recyclage éventuel desdits films inférieur et supérieur.
- Application à l'industrie des polymères acryliques.



FR 2 618 787 - A1

D

La présente invention concerne un procédé pour la préparation en continu d'un polymère acrylique et, plus particulièrement, un procédé amélioré pour la préparation en continu d'un polymère acrylique par photopolymérisation d'un monomère sur un support en mouvement.

Il est connu de préparer les polymères acryliques en irradiant les monomères acryliques d'énergie lumineuse. Il est aussi connu de conduire la polymérisation en continu par irradiation des monomères sous la forme d'une fine couche sur un support en mouvement tel qu'une bande transporteuse. Dans cette technique, des polymères acryliques hydrosolubles ont été préparés en alimentant en continu le dessus d'un support en mouvement avec une solution aqueuse d'un monomère sous la forme d'une fine couche, en irradiant la fine couche par une énergie lumineuse et en extrayant du support le gel polymérique en forme de feuille ainsi produit.

En général, dans le cas de polymérisation de monomère acrylique par irradiation d'une énergie lumineuse en utilisant par exemple une lampe à ultra-violets, des polymères de bonne qualité ne peuvent être préparés d'une manière régulière à moins qu'une grande attention n'ait été portée aux points suivants :

(1) que les conditions d'irradiation de l'énergie lumineuse soient maintenues toujours constantes pendant la durée de la polymérisation ;

(2) que lorsque la polymérisation est conduite sous la forme d'une couche mince sur un support en mouvement, la concentration du monomère dans la solution de monomère ne change pas de manière sensible par évaporation du solvant à partir de la solution de monomère (par exemple l'eau lorsque la solution de monomère est une solution aqueuse) en raison de la chaleur de réaction ;

(3) que l'incorporation d'oxygène dans la solution de monomère, lequel a une influence néfaste sur la polymérisation, soit complètement supprimée pendant la durée de la polymérisation ; et

(4) que les épaisseurs de la solution de monomère et du gel polymérique produit sur un support en mouvement soient maintenues constantes pendant l'étape de polymérisation.

En général, du point de vue de la productivité, il est souhaitable que la concentration de monomère dans une solution de monomère soit haute ou que la couche de solution de monomère sur un support en mouvement soit relativement épaisse. Cependant, dans ces cas, la quantité de chaleur engendrée par la polymérisation croît de manière significative et même si la couche est refroidie, par exemple, par refroidissement du côté opposé du support en mouvement avec de l'eau froide, l'élimination complète de la chaleur de la réaction de polymérisation est difficile. Par voie de conséquence, la partie supérieure d'une solution aqueuse de monomère qui transforme en gel en une courte période de temps après l'irradiation d'énergie lumineuse, passe à un état de turbulence. De plus, le solvant s'évapore et la concentration en monomère croît significativement dans la région de la surface du gel. S'en suit que la concentration du monomère dans le gel devient inuniforme, et qu'il en résulte des variations dans la vitesse de polymérisation et dans le degré de polymérisation. Ainsi, on ne peut obtenir des produits de qualité régulière.

En outre, la turbulence conduit à une dispersion du monomère lui-même à partir de la surface du gel. Par exemple, quand la solution de monomère est irradiée directement avec une lampe à ultra-violets, le monomère colle à la surface de la lampe, et quand une plaque de séparation transparente telle qu'une plaque de résine synthétique ou de verre est adaptée entre la lampe à ultra-violets et la couche de la solution de monomère, le monomère colle à la plaque de séparation. Le monomère qui est collé à la surface de la lampe ou de la plaque de partition se transforme en polymère à leurs surfaces. Ainsi, l'émission effective de la lampe à ultra-violets, à savoir la luminance (W/m^2), décroît de manière significative. De plus, dans le cas d'opération de longue durée, cette décroissance se poursuit au cours du temps et, en conséquence, il devient impossible de réaliser la polymérisation à luminance constante. Le changement de luminance au cours du temps exerce une influence sur la vitesse de polymérisation et le degré de polymérisation. Ainsi, il est très difficile d'assurer une qualité stable sur un long espace de temps. De ce fait, des nettoyages et des lavages fréquents sont nécessaires et ainsi la productivité est abaissée de manière sensible. Pour de telles raisons, il existe une demande d'amélioration dans ce domaine.

Il est souhaitable d'éliminer complètement l'oxygène dans l'étape de polymérisation, à savoir l'oxygène dissous inclus dans la solution de monomère et l'oxygène inclus dans une atmosphère gazeuse dans l'appareil à polymériser. L'élimination de l'oxygène a été conduite de manière 5 usuelle. Dans un procédé conventionnel où la polymérisation est mise en oeuvre sous la forme d'une couche mince sur un support en mouvement l'élimination de l'oxygène dans l'atmosphère gazeuse, en d'autres termes, la prévention de l'incorporation de l'oxygène dans la solution de monomère ou contact de l'oxygène avec la surface de la solution de monomère, est 10 conduite, par exemple, (1) par l'installation du support en mouvement dans une chambre sans oxygène, (2) par l'aménagement d'une chambre imperméable au gaz au-dessus du support en mouvement et l'introduction d'un gaz inerte tel que l'azote ou le gaz carbonique pour que l'absence d'oxygène soit maintenue, ou (3) en couvrant la surface du monomère avec 15 un film perméable à la lumière immédiatement après avoir alimenté le support en mouvement en solution de monomère.

La méthode ci-dessus mentionnée (1) est très préférable, mais elle requiert un coût élevé d'équipement puisque la mise en oeuvre de la machine dans une pièce sans oxygène doit être réalisée par une conduite à distance. 20 Aussi, même si cela peut être mis en oeuvre, l'absence d'oxygène dans la pièce doit être abandonnée chaque fois que des troubles sur la machine interviennent ou lorsqu'il y a une anormalité dans la polymérisation. Une fréquence élevée de tels troubles conduit à une diminution marquée de la productivité et à un gaspillage de gaz inerte.

25 L'aménagement de chambre imperméable au gaz au-dessus du support mobile selon la technique ci-dessus (2) présente l'inconvénient d'être accompagné par un gaspillage de gaz inerte puisque la chambre imperméable au gaz elle-même n'est pas mobile et que, par conséquent, un jeu doit être prévu entre la chambre et le support en déplacement et le gaz 30 inerte de l'intérieur de la chambre fuit plus ou moins à travers le jeu. Un support mobile tel qu'une bande transporteuse utilisée dans le cadre d'une production industrielle est par exemple d'une longueur de 50 mètres. Si une

chambre imperméable au gaz de 50 m de longueur, d'1 m de largeur et de 0,3 m de hauteur est aménagée au-dessus de la bande mobile, le volume de la chambre est de 15 m³ et une quantité appréciable de gaz inerte est requise pour le remplacement de l'air à l'intérieur de la chambre. En outre, 5 afin de maintenir une surpression, il est nécessaire de fournir un gaz inerte à la chambre, par exemple en une quantité de 10 à 20 m³/heure. L'utilisation d'un gaz inerte ne contribue pas au rendement de produits et de ce fait doit être minimisée du point de vue économique.

La méthode mentionnée ci-dessus (3) résout les problèmes rencontrés 10 par les méthodes (1) et (2), mais présente le désavantage que, puisque le film de couverture est en contact avec la couche de solution de monomère avant l'initiation de la polymérisation, il y a des variations dans l'épaisseur du gel polymérique dues à des rides intervenant lors de la fourniture du film ou à des rides résultant du retrait du film provoquées par la chaleur de 15 réaction. Une épaisseur inuniforme de la couche conduit à des variations dans la vitesse de polymérisation. En outre, puisqu'un gaz inerte n'est pas introduit, l'oxygène pénètre, gêne la polymérisation lorsque le film est endommagé ou brisé, ainsi on n'obtient pas de gel polymérique homogène. De plus, l'opération en continu est interrompue par la rupture du film.

20 Un autre problème rencontré par le procédé dans lequel une solution de polymère est polymérisée sous la forme d'une couche mince sur un support en mouvement est que la pelabilité entre le gel polymérique produit et le support en mouvement est faible quand le support est réalisé en métal et quand le gel polymérique produit est très collant ; ainsi, une 25 opération en continu est difficile.

Aussi, les demandes de brevet japonais publiées sous les N° 30 60-149613 et N° 60-149612 décrivent un procédé pour préparer un polymère vinylique hydrosoluble par photopolymérisation d'une couche mince d'une solution aqueuse d'un monomère vinylique hydrosoluble sur un support en mouvement, procédé dans lequel un matériau hydro-insoluble tel que un produit d'addition des oxydes d'alcoylène, une paraffine solide ou une huile de silicium de polydiméthylsiloxane est appliqué à la surface de la couche mince sous la forme de gel dans le but de prévenir l'évaporation de l'eau et

le contact avec l'oxygène dans l'atmosphère gazeuse. Selon ce procédé, le gel de polymère en forme de feuille obtenu est inuniforme en épaisseur et les deux surfaces du gel en forme de feuille sont inégales.

Il est connu de fournir un revêtement de polytétrafluoroéthylène, de 5 résine polyester ou des équivalents sur la surface du support mobile pour améliorer la pelabilité du polymère en forme de feuille produit d'avec le support en mouvement. Cependant, le revêtement s'use pendant l'usage répété et son effet favorable au pelage décroît. De plus, le revêtement se déchire facilement. La solution de monomère entre dans les déchirures et y 10 polymérise lorsque le polymère produit est contraint à être pelé avec le support en mouvement, le polymère entré dans les déchirures comme une ancre reste dans les déchirures et à la suite de quoi le pelage devient difficile dans ces portions. De la même façon, lorsque le revêtement se déchire ou se détache, une réparation est nécessaire et l'arrêt des 15 opérations est inévitable. Dans une production industrielle de polymères, la réparation ou le renouvellement du revêtement d'un support de grande taille conduit à des pertes importantes de temps et de coût.

C'est un objet de la présente invention d'éliminer les défauts mentionnés ci-dessus des procédés conventionnels.

20 Cela et d'autres objets de la présente invention seront apparents de la description ci-après.

Selon la présente invention, on fournit un procédé pour préparer en continu un gel de polymère acrylique en utilisant un appareil de photopolymérisation comprenant un support mobile et une chambre 25 imperméable au gaz ayant une partie supérieure perméable à la lumière, procédé qui comporte :

(a) la réduction à une valeur au plus égale à 1 mg/litre de l'oxygène dissous dans une solution de monomère d'au moins un monomère acrylique contenant un initiateur de photopolymérisation ;

30 (b) le maintien à une valeur au plus égale à 1 % en volume de la concentration en oxygène de la phase gazeuse à l'intérieur d'une chambre imperméable au gaz aménagée au-dessus d'un support en mouvement ;

(c) l'alimentation en continu d'un film de résine synthétique sur le support en mouvement à partir de l'une des extrémités du support en mouvement ;

(d) l'alimentation en continu de la solution de monomère sous la forme d'une couche mince sur le film de résine lui-même placé sur le support en mouvement ;

5 (e) l'irradiation de la couche de solution de monomère avec une énergie lumineuse pour initier la polymérisation et faire en sorte que la solution de monomère devienne essentiellement non fluide ;

10 (f) l'alimentation en continu d'un film de résine synthétique et la mise en contact du film de résine avec la surface supérieure de la couche de la solution de monomère quand la solution de monomère est devenue实质iellement non fluide ;

(g) la poursuite de la polymérisation par l'irradiation de l'énergie lumineuse pour produire un polymère sous la forme de gel, et

15 (h) le pelage en continu des films de résine sur les deux faces du polymère en forme de feuille ainsi produit à l'autre extrémité du support en mouvement et extraction en continu du polymère en forme de feuille à partir du support en mouvement.

La figure 1 est une vue schématique montrant une réalisation d'un appareil adapté à la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention, et

20 La figure 2 est une vue en section montrant l'intérieur d'une chambre imperméable au gaz dans l'appareil de la figure 1.

Le procédé de la présente invention est applicable à la préparation de polymères acryliques connus solubles dans l'eau. Des exemples représentatifs du monomère acrylique utilisé dans la préparation de polymères hydrosolubles sont, par exemple, l'acrylamide, la méthacryamide, leurs dérivés, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, leurs sels, les sels d'acides et les sels quaternaires des acrylates ou des méthacrylates de N,N-dialkylaminoalkyl, les sels de caractère acide de diallylamine, les sels d'ammonium de diallyldialkyl, les acrylates ou les méthacrylates de sulfoalkyl, les acides acrylamidealkyl sulfoniques et leurs sels, et similaires. Ces monomères sont essentiellement solubles dans l'eau et sont, en général, soumis à la polymérisation sous la forme d'une solution aqueuse.

Le procédé de la présente invention est aussi applicable à la préparation de polymères non solubles dans l'eau. Des exemples représentifs de monomères utilisés pour préparer des polymères insolubles dans l'eau sont, par exemple, l'acrylamide, les acrylates ou les méthacrylates tels que les acrylates ou les méthacrylates d'alkyl et les acrylates ou les méthacrylates d'hydroxyalkyl, le styrène, l'acétate de vinyl et les monomères polyfonctionnels qui sont utilisés lorsque des polymères réticulés sont souhaités, tels que le méthylènebisacrylamide, le diacrylate ou le diméthacrylate de polyoxyéthylène, le triacrylate ou triméthacrylate de triméthylolpropane et le tétraacrylate ou le tétraméthacrylate de pentaerythritol. Ces monomères peuvent être utilisés seuls ou en mélange et peuvent être utilisés en combinaison avec les monomères essentiellement hydrosolubles.

Selon la destination des polymères à préparer, les monomères mentionnés ci-dessus sont convenablement choisis et utilisés dans un rapport arbitraire. Par exemple, lorsque l'on désire préparer un polymère hydrosoluble approprié pour l'utilisation au titre d'agent de renforcement d'un papier, un agent viscosifiant, un agent de traitement de l'eau usée ou un agent de déshydratation pour les déchets de vidange et humains, des monomères essentiellement hydrosolubles sont choisis. Lorsque l'on désire des plastiques, on utilise des monomères hydrophobes. De même, lorsque l'on désire des polymères gonflables à l'eau, utiles par exemple comme résine d'adsorption de l'eau, on utilise des monomères essentiellement hydrosolubles en combinaison avec des monomères polyfonctionnels tels que le méthylènebisacrylamide.

Dans le cas de la préparation de polymères hydrosolubles, on utilise des monomères sous la forme d'une solution aqueuse ayant habituellement une concentration en monomère de 20 à 80% en poids. Lorsque l'on utilise des monomères hydrophobes, on utilise les monomères sans dilution ou en les diluant avec un solvant organique convenable, tel que le toluène ou le xylène, à une concentration convenable.

On peut utiliser des photoinitateurs habituels dans la présente invention, tels que le benzophénone, la benzoïne, un éther de benzoïne et d'alkyl, et d'autres photoinitateurs tels que des composés azo et des composés peroxyde. Le photoinitateur est utilisé dans une quantité de 5 0,001 à 5% en poids sur la base du poids du monomère ou des monomères utilisés.

L'oxygène dissous dans le monomère liquide à polymériser et l'oxygène présent dans la phase gazeuse de l'atmosphère de polymérisation doivent être diminués autant que possible, parce que l'oxygène exerce une 10 influence défavorable sur la réaction de polymérisation. L'oxygène dissous dans le monomère liquide est réduit à une valeur au plus égale à 1 mg/litre antérieurement à la polymérisation. Lorsque la quantité d'oxygène dissous est supérieure à 1 mg/litre, le monomère n'ayant pas réagi demeure et le degré de polymérisation n'est pas augmenté. Pour les mêmes raisons, la 15 concentration de l'oxygène dans l'atmosphère de polymérisation, c'est-à-dire dans la chambre imperméable au gaz, est maintenue à pas plus de 1% en volume. L'élimination de l'oxygène peut être réalisée par des méthodes connues. Par exemple, après la préparation d'une solution aqueuse prédéterminée de monomère, puis l'addition d'un photoinitateur à 20 la solution de monomère, un gaz inerte tel que le gaz azote ou le dioxyde de carbone est introduit dans la solution de monomère. On élimine l'oxygène dans l'atmosphère de polymérisation, par exemple, en introduisant un gaz inerte dans la chambre imperméable au gaz.

Un film en résine synthétique est de façon continue fourni sur un 25 support en mouvement sur lequel la chambre imperméable au gaz ou les chambres sont aménagées. Le monomère liquide auquel un photoinitateur est ajouté, est alors, de façon continue, fourni sous la forme d'une couche mince sur le film de résine sur le support en mouvement. L'épaisseur de la 30 couche de monomère liquide est comprise entre 3 et 20 mm, de préférence 5 à 10 mm. La couche de monomère liquide est irradiée avec une énergie lumineuse provenant de sources lumineuses telles que des lampes ultra-violets qui sont disposées sur le support en mouvement et ont été préalablement allumées, grâce à quoi la polymérisation est initiée, et le monomère liquide est rapidement transformé en un état non fluide.

Un autre film en résine synthétique est fourni de façon continue sur le support en mouvement, et est amené en contact avec la surface de la couche mince de monomère liquide lorsque le monomère liquide est devenu essentiellement non fluide. Le temps nécessaire pour le changement en un état essentiellement non fluide (un état de gel) varie en fonction de la concentration de monomère, l'intensité de l'énergie lumineuse et autre, mais est habituellement comprise entre 1 et 5 minutes après l'irradiation de la couche de monomère. Ensuite, on continue encore la polymérisation par irradiation à l'énergie lumineuse. De préférence, la chaleur générée par la polymérisation est supprimée, par exemple, en appliquant de l'eau sur l'arrière du support pendant la polymérisation. Le gel de polymère de polymère semblable à une feuille résultant est de façon continue prélevé à partir de l'autre extrémité du support en mouvement, alors que les films de résine sont automatiquement détachés sur les deux surfaces du gel de polymère semblable à une feuille.

Les films de résine généralement disponibles sont habituellement utilisés au titre de films de résine synthétique que l'on fournit à la surface du support en mouvement et à la surface supérieure de la couche mince de monomère, tels que des films de polyéthylène, de polypropylène, de polyester, de polyamide et de polytétrafluoroéthylène. Dans une production industrielle de polymères acryliques, il est désiré que le coût soit aussi faible que possible, par conséquent, un film de polyéthylène et un film de polypropylène sont de préférence utilisés de ce point de vue. Puisque les films de résine sont de façon continue fournis par un moyen mécanique et forcent le détachement du polymère semblable à une feuille résultant à l'autre extrémité du support en mouvement, si les films de résine sont trop minces, ils peuvent être abimés, causant ainsi des troubles non désirables tels que l'arrêt de l'opération dû au concassage des films ou la terminaison de la polymérisation ou la génération de monomère n'ayant pas réagi. De préférence, l'épaisseur des films de résine est comprise entre environ 20 et environ 50 micromètres.

5 Un film de résine synthétique roulé en une forme cylindrique, par exemple, un film roulé commercialement disponible, ayant une longueur de 2 000 à 4 000 m, est habituellement employé au titre de film en résine synthétique destiné à être fourni sur les deux côtés de la couche de monomère mince. La liaison des films entre l'un et l'autre rouleau est faite au moyen d'un cordon de gomme ou d'un cordon adhésif.

10 Chacun des films en résine retiré à l'extrémité du support en mouvement à l'opposé de l'orifice d'alimentation du monomère liquide est, par exemple, enroulé en une forme cylindrique, et si la surface du film n'est pas extrêmement contaminée, elle peut être réutilisée.

15 Lorsque le support en mouvement est fait en acier inoxydable, certaines sortes de polymères adhèrent fortement à la surface du support, et leur détachement à partir du support est fréquemment réalisé avec difficulté. Dans le procédé de la présente invention, un film en résine synthétique est fourni sur un support en mouvement et un monomère liquide est fourni sur le film en résine sur le support en mouvement et, par conséquent, un tel problème d'un procédé conventionnel a été complètement éliminé. En plus, le procédé de la présente invention, ne pose pas les problèmes d'un procédé conventionnel mentionné ci-dessus tel que la 20 contamination des lampes ou des plaques de séparation perméables à la lumière disposées entre les lampes et le support en mouvement, l'influence de l'oxygène, la non-uniformité dans l'épaisseur du polymère, etc, parce qu'un film en résine synthétique est amené en contact avec la surface supérieure du monomère liquide transformé en gel.

25 Avant d'amener un film en résine en contact avec la couche de monomère sur le support en mouvement, la polymérisation est conduite en l'absence substantielle d'oxygène. Après avoir amené le film en résine en contact avec la couche de monomère, le gaz avoisinant est isolé par le film en résine. Donc, une chambre imperméable au gaz unique peut n'être 30 aménagée seulement dans la région de l'étape de polymérisation initiale. Lorsqu'une pluralité de chambres imperméables au gaz sont prévues, l'introduction d'un gaz inerte dans les chambres seconde et suivantes peut être diminuée ou stoppée.

Lorsque les sources de lumière pour irradier l'énergie lumineuse sur la couche de monomère, des sources de lumière habituellement disponibles peuvent être utilisées, telles que la lampe xénon, la lampe tungstène, la lampe halogène, l'arc au carbone, et une lampe au mercure telle que la lampe au mercure à haute pression, la lampe au mercure à extra-haute pression ou la lampe au mercure à basse pression. L'utilisation d'une lampe au mercure à haute pression est la plus générale. La longueur d'onde utilisée varie quelque peu en fonction de la nature du photoinitiateur utilisé, mais la plus efficace est de l'ordre de 300 à 380 nm.

Dans la présente invention, une bande transporteuse sans fin est de préférence utilisée à titre de support mobile.

Le procédé de la présente invention a les avantages suivants.

(1) On peut prévenir une réaction rapide et l'état de turbulence accompagnant d'un monomère liquide, grâce à quoi la concentration en monomère peut être maintenue uniforme et constante.

(2) On peut prévenir la contamination d'une lampe à ultra-violets ou d'une plaque de séparation transparente par dispersion d'un monomère ou d'un liquide à l'état de gel de monomère ou d'une solution de monomère causée par une réaction rapide, et la polymérisation peut être toujours conduite sous une luminance constante. En conséquence, il est possible de procéder à la polymérisation à un taux constant de polymérisation et d'obtenir un polymère ayant un degré uniforme de polymérisation. Ainsi, non seulement le produit ayant une qualité stable est toujours obtenu, mais aussi le travail de nettoyage pour les lampes et plaques de séparation est diminué et la productivité est remarquablement augmentée.

(3) Puisqu'un film en résine synthétique perméable à la lumière est mis en contact avec la couche mince d'un monomère ou d'une solution de monomère dans un courant de gaz inerte lorsque la couche de monomère est transformée en un état essentiellement non fluide, la couche mince recouverte avec le film de résine est isolée de l'atmosphère avoisinante. Par conséquent, même si le gaz avoisinant n'est pas un gaz inerte après que la couche mince est couverte avec le film de résine, une influence néfaste de l'oxygène est à peine remarquée. Par conséquent, la chambre

imperméable au gaz mentionnée ci-dessus peut être compacte. Les objets peuvent être réalisés même par l'introduction d'une petite quantité d'un gaz inerte, ainsi non seulement les coûts d'installation peuvent être réduits, mais aussi l'utilisation de gaz inerte peut être minimisée.

5 (4) Lorsque la chambre imperméable au gaz ou les chambres sont disposées sur toute la longueur du support en mouvement, l'interruption de l'opération en continu qui est la plus indésirable dans la production industrielle peut être prévenue même si le film en résine synthétique est abimé ou cassé.

10 (5) Puisque la surface supérieure de la couche mince de monomère liquide est couverte avec le film en résine après que le monomère liquide est devenu essentiellement non fluide, la non-uniformité de l'épaisseur de la couche de polymère produit peut être extrêmement réduite.

15 (6) Puisqu'un film en résine synthétique est aussi interposé entre la fine couche de monomère et le support métallique en mouvement, le contact du polymère produit avec le support est prévenu et il y a ainsi aucun problème de détachement. En plus, puisqu'il n'est pas nécessaire d'appliquer un agent de relargage au support, il n'y a pas de contamination du polymère produit avec une impureté. En outre, la chaleur de réaction 20 peut être supprimée plus facilement si on la compare avec l'utilisation d'un support en mouvement ayant un revêtement de polymère contenant du fluor, ainsi le contrôle de la réaction est simple et des polymères de haute qualité sont obtenus.

25 (7) Une forte concentration de monomère et une grande épaisseur de la couche de monomère sur un support peuvent être adoptés, ainsi les polymères peuvent être préparés avec une productivité haute améliorée.

(8) Les polymères obtenus sous la forme de feuille ont des surfaces très lisses.

30 (9) Dans le procédé de la présente invention, la chambre imperméable au gaz ou les chambres remplies avec un gaz inerte sont disposées sur un support en mouvement, par exemple, sur au moins la première moitié de la longueur du support en mouvement. En plus du fait que les problèmes

mentionnés ci-dessus peuvent être solutionnés en amenant les films de résine synthétique en contact avec les deux surfaces de la couche de monomère à l'état de gel sur le support en mouvement, le procédé de la présente invention a l'avantage supplémentaire que le système de scellement double par recouvrement de la couche de monomère avec des films de résine et la disposition de la chambre imperméable au gaz peuvent avec succès prévenir une possible survenance de problèmes variés dans la polymérisation en continu, tel qu'un empêchement à la polymérisation causé par l'inclusion accidentelle d'oxygène qui peut fréquemment arriver pendant l'opération continue par rupture ou déchirure des films de recouvrement, expansion ou réduction des films de recouvrement dues à la chaleur de polymérisation, augmentation de la pression de vapeur des monomères ou des solvants, et pression insuffisantes des films de recouvrement contre les protections ou cadres de caoutchouc prévus sur les deux parties latérales du support.

Comme mentionné ci-dessus, la présente invention élimine les problèmes de l'art antérieure et fournit un procédé continu capable de préparer de façon stable des polymères acryliques par photopolymérisation sur une échelle industrielle.

La présente invention est plus particulièrement décrite et expliquée au moyen des Exemples suivants, dans lesquels tous les pourcentages sont donnés en poids sauf mention contraire. La présente invention n'est pas limitée à ces Exemples.

25 Exemple 1 et Exemple Comparatif 1

Des polymères acryliques sont préparés de façon continue en utilisant la solution aqueuse suivante de monomères, une solution d'un photoinitiateur et un appareil de polymérisation. En ce qui concerne le cas de l'alimentation de l'appareil en films de résine synthétique (Exemple 1) et le cas de la non-alimentation en films de résine (Exemple Comparatif 1), les tests suivants ont été faits.

L'état de polymérisation de la réaction est observé durant 30 minutes. Les résultats sont donnés dans le Tableau 1.

De plus, l'appareil opère pour un long moment, et on observe la contamination de l'appareil et le changement dans la luminance. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

En outre, l'appareil opère pour un long moment et l'uniformité du polymère produit sous forme de gel est examinée avec un laps de temps. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.

(Solution aqueuse de monomères)

	<u>Ingédients</u>	<u>Quantité (kg)</u>
10	Acrylamide	12,8
	Acide acrylique	2,4
	Hydroxyde de sodium	1,36
15	Agent de surface non-ionique (éther nonylphénol de polyoxy- éthylène : HLB 15)	0,01
	Thiourée	0,16
	Eau déionisée	23,27
20	Total	40,00

(Solution de photoinitiateur)

	<u>Ingédients</u>	<u>Quantité</u>
25	Ether d'isopropyl et de benzoïne	6 g
30	Méthanol	147 ml

(Appareil de polymérisation)

L'appareil illustré dans les figures 1 et 2 a été utilisé pour les tests.

5 (1) Une bande transporteuse 3 sans fin en acier inoxydable ayant une largeur de 450 mm et une longueur effective de 3.000 mm est animée par un tambour rotatif 4 à une vitesse de 100 mm/minute. Comme montré en figure 2, des cadres ou des protections 16 en caoutchouc sont disposés sur les deux portions latérales de la bande transporteuse 3 pour empêcher la solution de monomère de déborder par dessus la bande transporteuse.

10 (2) La bande transporteuse sans fin est refroidie avec un réservoir de refroidissement 5 par pulvérisation d'eau à 15°C au dos de la surface de la bande transporteuse.

15 (3) Quatre chambres imperméables au gaz 8 dont la partie supérieure est constituée d'un verre transparent 15 sont disposées au-dessus de la bande transporteuse sans fin, et un gaz inerte (gaz d'azote) est introduit dans chacune des chambres à un débit d'environ 1 m³/heure pour contrôler l'oxygène dans chaque chambre 8 à une valeur au plus égale à 0,8 % par volume.

20 (4) Des lampes à ultra-violets 9 (lampes à mercure basse pression) situées à une hauteur d'environ 100 mm au-dessus des chambres 8 sont allumées, et l'intensité des rayons ultra-violets sur la bande transporteuse est ajustée à 20 W/m². Un film de polyéthylène 10' ayant une épaisseur de 30 micromètres et une largeur de 500 mm est attaché à la surface de la bande transporteuse sans fin 3 à l'orifice d'arrivée de la première chambre 8, et envoyé en avant et placé sur un enrouleur automatique 13' situé côté sortie. Le film 10' recouvre la surface de la bande transporteuse 3 et les surfaces intérieures des deux cadres 16 comme montré en figure 2.

25 (5) Un autre film de polyéthylène 10 ayant une épaisseur de 30 micromètres et une largeur de 500 mm est fourni à travers la première chambre imperméable au gaz 8 de façon que le film soit en contact proche avec la surface supérieure de la solution aqueuse de monomère qui se trouve à un état de gel, à une position d'environ 500 mm à partir de l'extrémité 14 de la bande transporteuse sans fin sur le côté arrivée, c'est-à-dire le monomère alimente l'orifice 14, et est disposé sur un enrouleur automatique 13 situé sur l'autre côté de la bande transporteuse.

5 (6) L'oxygène dissous dans la solution de monomère placée dans le réservoir 1 de solution de monomère est éliminé jusqu'à une concentration inférieure à 1 mg/litre en dégazant avec du gaz d'azote, et la solution de monomère alimente avec un débit de 13,5 litres/heure la bande transporteuse sans fin en mouvement.

10 D'autre part, la solution de photoinitiateur placée dans un réservoir 12 est dégazée avec de l'azote gazeuse de la même manière jusqu'à obtenir une concentration d'oxygène inférieure à 1 mg/litre et introduite avec un débit de 30 ml/heure. La solution de monomère et la solution de photoinitiateur sont uniformément mélangées par un mélangeur en ligne 11, disposé en une ligne d'alimentation, et introduites sur la bande transporteuse sous forme d'une couche ayant une épaisseur de 5 mm. La solution de monomère ainsi introduite (température du liquide : environ 20°C) est irradiée avec des rayons ultra-violets durant 30 minutes sur la 15 bande transporteuse.

20 (7) La polymérisation démarre environ 2 minutes après l'introduction de la solution de monomère sur la bande transporteuse (à la position de 200 mm à partir de l'extrémité d'introduction 14 de la bande transporteuse), et est transformée en un gel d'apparence "pudding" non fluide environ 4 minutes après l'introduction (à la position de 400 mm de l'extrémité d'arrivée). Le film de polyéthylène 10 est mis en proche contact 25 avec la surface du gel 2 à une position d'environ 500 mm à partir de l'extrémité d'introduction 14, et le gel couvert avec le film est envoyé à l'autre extrémité de la bande transporteuse sans fin pendant que l'on irradie avec des rayons ultra-violets. Le film de polyéthylène 10, sur la surface supérieure de la couche du gel de polymère produit est pelé par un enrouleur à film automatique 13. Le ruban du gel de polymère ayant une largeur de 450 mm et une épaisseur de 5 mm est décollé de la bande transporteuse 3 d'avec le film de polyéthylène 10' par une plaque de pelage 6, et le film 10' sur le dos de la 30 surface du ruban du gel de polymère est immédiatement bobiné par l'enrouleur à film automatique 13'. Le ruban du gel de polymère est alors placé et transporté par un rouleau convoyeur 7.

L'appareillage est utilisé pendant environ 3 heures, et le ruban du gel de polymère est obtenu avec une longueur de 18 mètres.

(8) Le ruban du gel de polymère obtenu est coupé en fragments ayant une taille de 3 x 5 x 5 mm, puis pulvérisé en particules ayant un diamètre d'environ 3 mm par un pulvérisateur, et séché à 80°C pendant environ 1 heure par un séchage fluidisé.

La poudre de polymère obtenue est soluble dans l'eau et donne une solution aqueuse contenant à peine un matériau insoluble dans l'eau et ayant une haute viscosité.

10 Le polymère a une viscosité intrinsèque de 23,5 dl/g (1N-NaNO₃, 30°C), et est utilisé en tant que floculant.

15

20

25

30

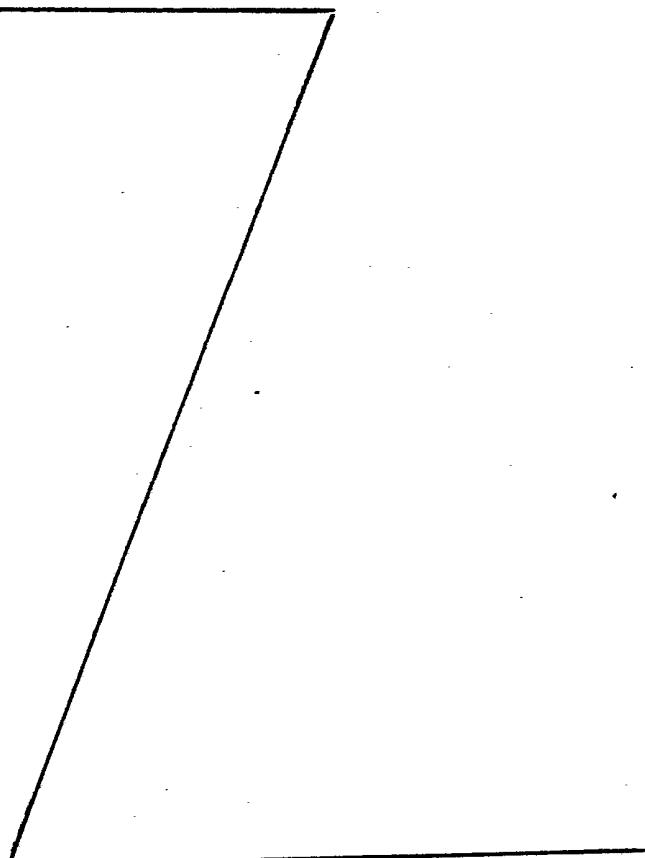


TABLEAU 1 (Etape de polymérisation dans une réaction
durant 30 minutes observée à l'état permanent)

Temps écoulé	Temp. de la surface du polymère	Exemple 1		Exemple 1 comparatif
		Etat du polymère	Temp. de la surface du polymère	
(a) Début de l'alimentation	20 °C	Solution aqueuse	20 °C	Solution aqueuse
(b) après 2 min.	22 °C	Solution aqueuse	22 °C	Solution aqueuse
(c) après 4 min.	30 °C	Apparence de pudding	30 °C	Apparence de pudding
(d) après 5 min.	35 °C	Gel mou	43 °C	Gel mou
(e) après 10 min.	60 °C	Gel légèrement dur	76 °C	Gel légèrement dur
(f) après 20 min.	43 °C	Gel légèrement dur	52 °C	Gel dur
(g) après 30 min.	19 °C	Gel dur	20 °C	Gel dur

TABLEAU II (Observation de l'appareil de polymérisation
à des laps de temps au cours de l'opération)

Exemple 1			Exemple Comparatif 1		
Position de la bande transporteuse (distance à partir de l'orifice d'arrivée)	Temps Ecoulé (heure)	Verre de la chambre imperméable au gaz	Luminance à la surface de la bande transporteuse (W/m ²)	Verre de la chambre imperméable au gaz	Luminance à la surface de la bande transporteuse (W/m ²)
(a) 500 mm	1	légerement trouble	19,5	très trouble	18,5
	2	trouble	19,3	présence de beaucoup de gouttelettes d'eau	18,0
	3	Présence de gouttelettes d'eau	19,1	Gouttelettes d'eau et polymère agglutinés	17,6
(b) 1000 mm	1	transparent	19,8	présence de beaucoup de gouttelettes d'eau	18,0
	2	transparent	19,8	Beaucoup de polymère agglutiné	17,4
	3	transparent	19,6	Très important agglutinement de polymère	15,8
(c) 1500 mm	1	transparent	19,7	Présence de beaucoup de gouttelettes d'eau	17,6
	2	transparent	19,5	Beaucoup de polymère agglutiné	16,7
	3	transparent	19,4	Très important agglutinement de polymère	15,2

- suite -

- suite -

Exemple comparatif 1

Position sur la bande transportante (distance à partir de l'origine d'arrivée)		Temps Ecoulé (heure)	Verre de la chambre imperméable aux gaz	Luminance à la surface de la bande transportante (W/m ²)	Verre de la Chambre imperméable aux gaz	Luminance à la surface de la bande transportante (W/m ²)
(d) 2000 mm	1	transparent		19,7	Présence de beaucoup de gouttelettes d'eau	17,3
	2	transparent		19,6	Beaucoup de polymère agglutiné	16,7
	3	transparent		19,4	Très important agglutinement de polymère	15,0
(e) 2500 mm	1	transparent		19,5	Présence de gouttelettes d'eau	17,8
	2	transparent		19,5	Léger agglutinement de polymère	17,5
	3	transparent		19,4	Beaucoup de polymère agglutiné	16,6
(f) 3000 mm	1	transparent		19,7	Trouble	18,8
	2	transparent		19,7	Présence de gouttelettes d'eau	18,5
	3	transparent		19,6	Présence de beaucoup de gouttelettes d'eau	17,4

TABLEAU 3 (Uniformité du gel de polymère)

Temps après le début de l'introduction de polymère	Position d'é- chantillonage sur le ruban	Exemple 1		Exemple comparatif 1	
		Teneur en solide du gel de polymère (%)	Viscosité intrinsèque (dl/g)	Teneur en solide du gel de polymère (%)	Viscosité intrinsèque (dl/g)
10 min.	1 m	40,8	23,7	41,8	23,5
50 min.	5 m	40,7	23,6	42,5	23,8*
100 min.	10 m	40,9	23,9	42,9	23,0*
150 min.	15 m	40,7	23,5	43,5	22,2**
180 min.	18 m	40,6	23,4	43,3	22,0**

(Notes) * Un matériau insoluble dans l'eau a été observé dans la solution aqueuse

** Une importante quantité de matériau insoluble dans l'eau a été observée dans la solution aqueuse.

5 A partir des résultats montrés dans le Tableau 2, il est mis en évidence que quand un film de résine synthétique n'est pas introduit (Exemple 1 Comparatif), la surface vitrée des chambres imperméables au gaz est visiblement contaminée, alors que la luminence est remarquablement abaissée.

Exemple 2 et Exemple Comparatif 2.

10 Les polymères acryliques sont préparés de façon continue de la même manière que dans l'Exemple 1 à l'exception de la quantité du gaz d'azote introduit dans les chambres imperméables au gaz qui a été changée. L'état du polymère produit a été observé en ce qui concerne le cas où les films de polyéthylène sont introduits (Exemple 2) et le cas où des films de polyéthylène n'ont pas été introduits (Exemple Comparatif 2).

15 Les résultats sont exposés dans le Tableau 4.

20

25

30

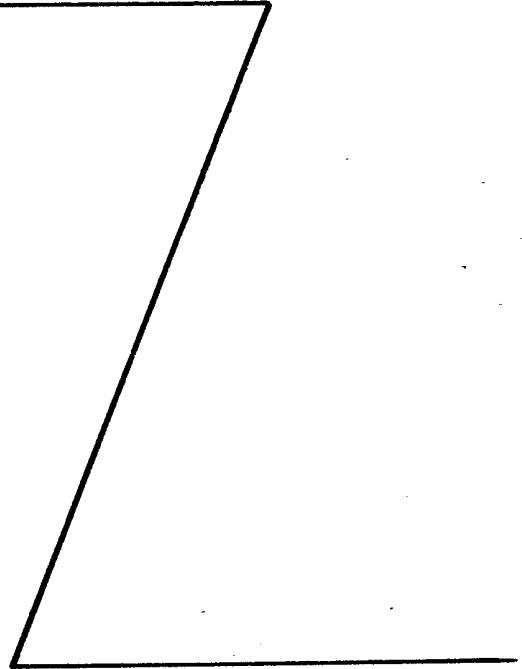


TABLEAU 4

N° de l'essai	Débit de 1'N ₂ (m ³ /heure)			Exemple 2			Exemple Comparatif 2	
	1 ^{ère} Chambre	2 ^{ème} Chambre	3 ^{ème} Chambre	4 ^{ème} Chambre	Etat du ruban de gel de polymère	Conversion par polymérisation	Etat du ruban de gel de polymère	Conversion par polymérisation
1	1	1	1	1	Aucun monomère n'ayant pas réagi sur les 2 surfaces	99,3 %	Aucun monomère n'ayant pas réagi sur les 2 surfaces	99,3 %
2	1	1	1	0	Aucun monomère n'ayant pas réagi sur les 2 surfaces	99,2 %	Les surfaces supérieures étant quelque peu molles et du monomère n'ayant pas réagi étant présent	98,3 %
3	1	1	0	0	Aucun monomère n'ayant pas réagi sur les 2 surfaces	99,0 %	les surfaces supérieures étant quelque peu molles et du monomère n'ayant pas réagi étant présent en grande quantité	95,0 %
4	1	0	0	0	Les deux portions des bords étant quelque peu molles	98,5 %	Aucune réaction ayant été observée et aucun gel de polymère ayant été formé	environ 50 %

A partir des résultats montrés dans le Tableau 4, il est évident que l'arrivée de gaz N₂ peut être remarquablement diminuée en couvrant la surface de la solution aqueuse de monomère sous forme de gel avec un film de résine synthétique.

5

Exemple 3 et Exemple Comparatif 3.-

La solution aqueuse suivante de monomère et la solution de photoinitiateur suivante ont été préparées.

10 (Solution aqueuse de monomère)

	<u>Ingédients</u>	<u>Quantité (kg)</u>
15	Chlorure de β -Méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium (80 %)	30,6
	Acrylamide (50 %)	11,1
	Ether de phényl distyréné et de polyoxyéthylène (HLB 12)	0,015
	Hypophosphite de sodium	0,003
20	Eau pure	8,3
	TOTAL	50,0

(Solution de photoinitiateur)

25

	<u>Ingédients</u>	<u>Quantité</u>
	Ether d'isopropyl de benzoïne	6 g
	Méthanol	147 ml

30

Un polymère acrylique a été préparé de la même manière que dans l'Exemple 1 mais cette fois en utilisant la solution précédente de monomère et la solution précédente d'initiateur.

La température de la solution du monomère commence à augmenter environ 3 minutes après l'introduction de la solution aqueuse de monomère sur la bande transporteuse en mouvement, et prend l'apparence d'une sorte de pudding mou non fluide environ 5 minutes après. A ce stade, un film de polyéthylène 10 est envoyé de la partie supérieure de la chambre imperméable au gaz 8 et mis en proche contact avec le gel 2 et la polymérisation est en outre poursuivie sur la bande transporteuse 3 en mouvement. La température de polymérisation devient maximale (58°C) environ 18 minutes après l'alimentation en solution de monomère.

10 Le gel de polymère obtenu à partir de l'autre extrémité de la bande transporteuse 30 minutes après l'alimentation en solution de monomère ne contient pas de monomères n'ayant pas réagi et ceci sur chacune des deux surfaces. La pelabilité du gel de polymère de la bande transporteuse en mouvement et des films de polyéthylène sur les deux faces est très bonne.

15 De même, aucune rugosité n'a été observée sur les deux surfaces du gel de polymère obtenu, à savoir le gel de polymère a des surfaces lisses.

20 De même, au cours d'une longue série d'essais d'environ 4 heures, aucune contamination ni caractère trouble de la surface vitrée des chambres imperméables au gaz n'est apparu. La luminance des rayons ultra-violets à la surface de la bande transporteuse est de 19,2 à 20,0 W/m² et la diminution de la luminance est très faible.

Le ruban de gel de polymère obtenu d'une longueur d'environ 22 m a été analysé quant à son homogénéité. Les résultats sont les suivants :

25 Contenu solide du gel de polymère

Minimum : 59,6 %

Maximum : 61,0 %

Viscosité intrinsèque du polymère

Minimum : 8,0 dl/g

30 Maximum : 8,3 dl/g

En comparaison, la procédure ci-dessus a été répétée sans alimenter toutefois les films de polyéthylène sur la surface supérieure de la couche de solution de monomère sur la bande transporteuse (Exemple Comparatif 3). La contamination et le caractère trouble de la surface vitrée des 5 chambres imperméables au gaz ont augmenté après un certain temps, et l'intensité de lumière nécessaire pour la polymérisation n'a pas pu être assurée. Les états du gel de polymère produit au cours de la série d'essais sont présentés ci-dessous.

10	Temps écoulé après alimentation en monomère	Etat du gel de polymère
15	Après 1 heure Après 2 heures Après 3 heures	Les 2 surfaces sont bonnes La surface postérieure est molle La surface supérieure est molle et des monomères n'ayant pas réagi restent quelque peu dans la surface postérieure
20	Après 4 heures	Les monomères n'ayant pas réagi restent quelque peu dans la surface supérieure et beaucoup dans la surface postérieure.

25 Exemple Comparatif 4.-

Un polymère acrylique a été préparé en continu en utilisant le même appareillage que celui de l'Exemple 1 excepté qu'aucune chambre imperméable au gaz n'était disposée par dessus la bande transporteuse sans fin, et qu'une bague en caoutchouc ayant une longueur de 1.000 mm et un diamètre de 30 mm pour comprimer un film de résine synthétique a été aménagée latéralement contre la direction de la machine en contact avec la partie supérieure des cadres de caoutchouc 16 disposés sur les deux parties latérales de la bande transporteuse à la distance de 200 mm à partir de l'orifice d'alimentation en monomère 14.

La préparation du polymère a été effectuée de la même manière que dans l'Exemple 1 excepté que la solution aqueuse de monomère était fournie entre les films de polyéthylène supérieur 10 et inférieur 10' pendant qu'était insufflé du gaz azote entre les films de polyéthylène dans le but de supprimer tout contact avec de l'air et le film de polyéthylène supérieur a été mis en contact avec la surface de la solution aqueuse de monomère immédiatement après l'alimentation de la solution aqueuse de monomère sur le film de polyéthylène inférieur sur la bande transporteuse en mouvement.

La solution de monomère introduite et irradiée avec des rayons ultra-violets de 20 W/m^2 a commencé de polymériser environ 2 minutes après alimentation (à une distance d'environ 200 mm à partir de l'orifice d'alimentation de monomère), et s'est transformée en un gel non fluide semblable à du "pudding" environ 4 minutes après l'alimentation (à une distance d'environ 400 mm à partir de l'orifice d'alimentation de monomère). La température de surface du gel a atteint son maximum (68°C) environ 9 minutes après alimentation de la solution (à une distance d'environ 900 mm de l'orifice d'alimentation de monomère). La polymérisation s'est développée en avançant jusqu'à l'autre extrémité de la bande transporteuse. Les films supérieur et inférieur de polyéthylène ont été pelés à une extrémité de la bande transporteuse par des enrouleurs de film automatique 13 et 13', ainsi qu'un ruban de gel ayant une largeur de 450 mm et une épaisseur de 5 mm a été obtenu en continu.

95 minutes après le début de l'alimentation de la solution de monomère, l'extrémité du film de polyéthylène supérieur a été jointe à un autre rouleau de film de polyéthylène avec une bande adhésive, et le film a été ensuite alimenté. A la position approchant celle du maximum de température (environ 900 mm de l'orifice d'alimentation de monomère), la portion jointe du film s'est rompue à cause de l'extension du film par la chaleur, et le film a commencé à peeler en serpentant et le gel a été exposé à l'air. L'opération a été immédiatement interrompue, le film a été joint et l'opération a été reprise. La durée requise pour joindre le film a été d'environ 15 minutes.

Le ruban de gel de polymère obtenu a été analysé quant à sa qualité. Les résultats sont présentés au Tableau 5.

TABLEAU 5

Temps après le début d'alimentation	Position d'é- chantillon du ruban de polymère	Contenu solide du gel de polymère (%)	Viscosité intrinsèque (dl/q)	Rendement de polymérisation (%)
10 min.	1 m	40,7	22,8	98,0
	5 m	40,5	22,5	98,3
50 min.		41,3		76,2
100 min.	10 m	40,8	22,3	98,2
150 min.	15 m	40,6	22,7	98,1
180 min.	18 m			

* Le temps d'arrêt de l'opération est exclu.

29

Comme il apparaît au Tableau 5, une portion d'environ 500 mm de gel exposé à l'air était polymérisée de façon incomplète.

De même, la surface supérieure du gel de polymère obtenu n'était pas très polie.

5 D'autres constituants que ceux utilisés dans les exemples peuvent être utilisés comme indiqué dans la description pour obtenir substantiellement les mêmes résultats.

10

15

20

25

30

REVENDICATIONS

1. Procédé pour préparer en continu un gel de polymère acrylique en utilisant un appareil de photopolymérisation comprenant un support mobile et une chambre imperméable au gaz ayant une partie supérieure perméable à la lumière, procédé qui comporte :
- (a) la réduction à une valeur au plus égale à 1 mg/litre de l'oxygène dissous dans une solution d'au moins un monomère acrylique contenant un initiateur de photopolymérisation ;
 - (b) le maintien à une valeur au plus égale à 1 % en volume de la concentration en oxygène de la phase gazeuse à l'intérieur d'une chambre imperméable au gaz aménagée au-dessus d'un support en mouvement ;
 - (c) l'alimentation en continu d'un film de résine synthétique sur le support en mouvement à l'une des extrémités du support en mouvement ;
 - (d) l'alimentation en continu de la solution de monomère sous la forme d'une couche mince sur le film de résine lui-même placé sur le support en mouvement ;
 - (e) l'irradiation de la couche de solution de monomère avec une énergie lumineuse pour initier la polymérisation et faire en sorte que la solution de monomère devienne essentiellement non fluide ;
 - (f) l'alimentation en continu d'un film de résine synthétique et la mise du film de résine en contact avec la surface supérieure de la couche de la solution de monomère quand la solution de monomère est devenue substantiellement non fluide ;
 - (g) la poursuite de la polymérisation par l'irradiation de l'énergie lumineuse pour produire un polymère sous la forme de gel, et
 - (h) le pelage en continu des films de résine sur les deux faces du polymère en forme de feuille ainsi produit à l'autre extrémité du support en mouvement et extraction en continu du polymère en forme de feuille à partir du support en mouvement.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que chacun desdits films de résine synthétique qui alimente le support en mouvement et la surface supérieure de la couche de solution de monomère est un

membre choisi dans le groupe constitué par les films de polyéthylène, les films de polypropylène, les films de polyester, les films de polyamide et les films de polytétrafluoroéthylène.

5. Procédé selon la revendication 1 ou 2 prises séparément, caractérisé en ce que chacun desdits films de résine synthétique qui alimente le support en mouvement et la surface supérieure de la couche de solution de monomère a une épaisseur de 20 à 50 micromètres.

10. 4. Procédé selon les revendications 1 à 3 prises séparément, caractérisé en ce que ledit film de résine synthétique qui alimente la surface supérieure de la couche de la solution de monomère est un film perméable à la lumière.

15. 5. Procédé selon les revendications 1 à 4 prises séparément, caractérisé en ce que ladite chambre imperméable au gaz est aménagée seulement au-dessus de la première moitié de la longueur dudit support en mouvement.

FIG. I

