



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

85495

C (10) Patenti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08F 2/10, 2/48, 4/40

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	850126
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	11.01.85
(24) Alkuperäisyys - Löpdatum	11.01.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	14.07.85
(44) Nähtävääsipsanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.01.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
13.01.84 JP 59-5236 P	13.01.84 JP 59-5237 P

(71) Hakija - Sökande

1. Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., 55, Nishishichijo Higashikubo-cho, Shimogyo-ku,
Kyoto-shi, Kyoto-fu, Japan, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Yada, Akira, 336-144, Kinokawa-cho, Kusatsu-shi, Shiga-ken, Japan, (JP)
2. Matsumoto, Shusaku, Rose Mansion Fujimori, 10-1, Fukakusa Hotta-cho, Fushimi-ku,
Kyoto-shi, Kyoto-fu, Japan, (JP)
3. Kawamori, Yoshihiro, 95-50, Teradahijiri, Joyo-shi, Kyoto-fu, Japan, (JP)
4. Saito, Takao, F2-306, 2, Takenodai, Nagaokakyo-shi, Kyoto-fu, Japan, (JP)
5. Nishiyama, Tadashi, 1-21, Katagiharasugihara-cho, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto-fu,
Japan, (JP)
6. Adachi, Yoshitugu, 18, Umekojitakahata-cho, Shimogyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto-fu, Japan, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä vesiliukoisten polymeerien valmistamiseksi
Förfarande för framställning av vattenlösliga polymerer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 63425 (C 08F 2/50), GB C 1375979 (C 08F 1/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee parannettua menetelmää vesiliukoisen polymeerin valmistamiseksi, jonka liukoisuus veteen on erinomainen ja jolla on korkea molekyylipaino. Tässä menetelmässä vesiliukoisen vinyylimonomeerin vesiliuoksen muodostamaa ohutta kerrosta polymeroidaan kiinteällä alustalla, mainittu ohut kerros peitetään veteen jokseenkin liukenemattomalla orgaanisella materiaalilla, esimerkiksi parafiinilla, silikoniöljyllä tai pienimolekyylisellä polyetylenillä, ja/tai veteen niukasti liukenevalla tai jokseenkin liukenemattomalla alkyleenioksidiadditiotuotteella viimeistään sillä hetkellä, jolloin monomeerin vesiliuos ei enää juoksen vapaasti, ja polymerointia jatketaan edelleen.

Uppfinningen gäller en förbättrad metod för framställning av en vattenlöslig polymer med en utmärkt vattenlöslighet och en hög molekylär vikt. Enligt denna process polymeriseras det tunna lager som monomervattenlösningen bildar, på ett fast underlag, nämnda tunna lager överdras med ett huvudsakligen i vatten olösligt organiskt ämne, t.ex. paraffin, silikonolja eller lågmolekylär polyetylen och/eller någon eller huvudsakligen icke vattenlöslig alkylenoxidaddukt senast i det ögonblick när monomervattenlösningen inte mera flyter fritt och polymeriseringen fortsätter.

Menetelmä vesiliukoisten polymeerien valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää vesiliukoisen polymeerin, jonka liukoisuus veteen on erinomainen ja jolla on korkea molekyyllipaino, valmistamiseksi ja aivan erityisesti menetelmää korkean molekyyllipainon omaavan vesiliukoisen polymeerin valmistamiseksi parantamalla tehokkuudella polymeroimalla vesiliukoisen vinyylimonomeerin vesiliuosta ohuena kerroksena kiinteällä alustalla.

Monenlaisia vesiliukoisia polymeereja, esimerkiksi akryyliamidi- tai metakryyliamidipolymeereja, akryyli- tai metakryylihappopolymeereja sekä kationisia polymeereja, tunnetaan ja on käytetty erilaisiin tarkoituksiin. Esimerkiksi akryyliamidihomopolymeeria, akryyliamidin ja muiden sen kanssa kopolymeroitavissa olevien monomeerien kopolymeereja tai niiden alkalihydrolyysituotteita on käytetty laajasti liima-aineena, viskositeettia kohottavana aineena, maanparannusaineena, jäteveden käsittelyaineena, raakaöljyn talteenottoon soveltuvana aineena, jne. Näitä vesiliukoisia akryyliamidipolymeereja on valmistettu massapolymeroimalla, suspensiopolymeroimalla, emulsiopolymeroimalla tai liuospolymeroimalla. Monomeerin vesiliuoksen polymerointia on yleensä sovellettu pääasiassa korkean molekyyllipainon omaavien polymeerien valmistukseen.

Sellaisten polymeerien, joilla on erittäin korkea molekyyllipaino ja joiden liukoisuus veteen on lisäksi hyvä, valmistamiseksi vesiliuospolymerointimenetelmällä on välttämätöntä estää polymeroitumisvaiheessa tapahtuva ristsitoutumisreaktio, so. kolmiulotteisen rakenteen muodostuminen, mahdollisimman täydellisesti. Siinä tapauksessa, että polymeerit saadaan jauheena: on kiinnitettävä huomiota silloittumisen estämiseen lämpökuivausvaiheessa. Mitä suurempi monomeeripitoisuus on polymerointivaiheessa ja mitä korkeampi valmistettujen polymeerien kuivauslämpötila on, sitä kiihtyneempää polymeerien silloittuminen on.

Niinpä on toivottavaa valmistaa polymeereja suhteellisen lievissä olosuhteissa, esimerkiksi toteuttaa polymerointi suhteellisen alhaista monomeeripitoisuutta käyttäen tai suorittaa kuivaus suhteellisen alhaisessa lämpötilassa, epätavollisesta ristisitoutumisreaktion estämisestä.

Viime vuosina on vesiliukoisten jauhemaisten polymeerien kysyntä ollut suurempaa kuin vesiliuoksena olevien polymeerien kysyntä. Polymeerien valmistaminen edellä mainitun kaltaisissa lievissä olosuhteissa, jotka eivät aiheuta helposti silloittumista, ei ole taloudellisuuden kannalta edullista. Niinpä on yritetty kehittää tekniikka, joka tekee mahdolliseksi polymeroinnin toteuttamisen mahdollisimman suurilla monomeeripitoisuuksilla käyttäen ja jauhamiskustannusten alentamisen ja jolla voidaan lisäksi estää ristisitoutumisreaktio. Polymeerien silloittumisen estämiseksi on esimerkiksi ehdotettu menetelmää, jossa silloittumisen estämiseen tarkoitettu aine lisätään polymeereihin ennen polymerointia tai kuivausta, ja menetelmää, jossa monomeeripitoisuuden epänormaali kohoaminen polymeroinnin aikana estetään pitämällä lämmön kehittymisen ja siihen liittyvä veden haihtuminen polymerointivaiheessa mahdollisimman pienenä.

Tämän keksinnön päämääränä on tarjota menetelmä vesiliukoisten polymeerien, joilla on erittäin korkea molekyylipaino ja joiden liukoisuus veteen on lisäksi erinomainen, valmistamiseksi.

Lisäksi tämän keksinnön päämääränä on tarjota menetelmä vesiliukoisten polymeerien valmistamiseksi parantuneella tehokkuudella polymeerien silloittumisen ollessa entistä vähäisempää.

Nämä sekä muut tämän keksinnön päämäärät käyvät ilmi seuraavasta kuvauksesta.

Tämä keksintö koskee parannusta menetelmään vesiliukoisen polymeerin, jolla on korkea molekyylipaino, valmistamiseksi kiinteään alustan kantamaa, vesiliukoisen vi-

nyyylimonomeerin vesiliuoksen muodostamaa ohutta kerrosta
polymeroimalla, joka parannus on se, että mainittu ohut
kerros peitetään veteen jokseenkin liukenemattomalla or-
gaanisella materiaalilla tai veteen niukasti liukenevalla
5 tai jokseenkin liukenemattomalla alkyleenioksididiadditio-
tuotteella sillä hetkellä, jolloin mainittu vesiliuos on
muuttunut juoksemattomaksi, ja polymerointia jatketaan.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä monomeerien
vesiliuosta polymeroidaan ohuena kerroksena alustalla, ja
10 kun vesiliuos ei enää juokse alustalla suurin piirtein
vapaasti, muodostuneen ohuen geelikerroksen pinta peite-
tään edellä mainitulla peitemateriaalilla, jolloin geelin
vesipitoisuuden epänormaali aleneminen reaktiolämmön ai-
heuttaman veden haihtumisen seurauksena voidaan estää,
15 polymeroitumisnopeuden ja -asteen aleneminen voidaan es-
tää, koska polymeroitumista inhiboiva ympäröivä kaasu,
kuten happi, eristetään ulkopuolelle, ja valmistetun poly-
meerin pinnan liukeneminen tai liettyminen kondensoituneen
veden vaikutuksesta, mitä on osoitettu tapahtuvan tavan-
20 omaisessa polymerointiprosessissa kosteassa atmosfäärissä,
voidaan estää. Lisäksi peitemateriaali toimii voiteluai-
neena tai sellaisena tarttumista estävänä aineena, jol-
laista yleensä käytetään polymeerigeeliä jauhettaessa, ja
estää myös polymeerihiukkasia tarttumasta toisiinsa kui-
25 vausvaiheessa parantaen siten kuivaustehoa. Tämän keksin-
nön mukainen menetelmä soveltuu tunnettujen vesiliukoisten
vinyyliipolymeerien valmistukseen.

Tyypillisiä esimerkkejä tässä keksinnössä käytettä-
vistä vesiliukoisista vinyyylimonomeereista ovat muun muas-
30 sa akryyliamidi, metakryyliamidi, etyleenisesti tyydyttä-
mättömät karboksyylihapot, kuten akryylihapo, metakryyli-
hapo ja itakonihapo, tai niiden suolat, etyleenisesti
tyydyttämättömät sulfonihapot, kuten vinyyliisulfonihap-
po ja 2-akryyliamidi-2-metyylipropanisulfonihap-
35 po, tai nii-
den suolat, dialkyyliaminoalkyyliakrylaatit ja metakrylaa-

tit, dialkyyliaminoakrylaattien ja -metakrylaattien kvater-
ternaariset suolat ja happosuolat, dialkyyliaminoalkyyli-
akryyliamidit, dialkyyliaminoalkyyliakryyliamidien kvater-
naariset suolat ja happosuolat, diallyyliamiiniyhdisteet,
5 kuten diallyyliamiinin happojen kanssa muodostamat suolat
ja diallyylidialkyyliammoniumsuolat, sekä vastaavat, mutta
vesiliukoiset vinyylimonomeerit eivät rajoitu näihin. Ve-
siliukoisia vinyylimonomeereja voidaan käyttää myös veteen
jokseenkin liukenemattomien monomeerien kanssa, kunhan
10 syntyvät polymeerit liukenevat veteen, esimerkiksi hydro-
fobisten vinyylimonomeerien, kuten akryylinitriilin, ak-
ryyli- tai metakryylihappestereiden, vinyliasetaatin ja
styreenin, kanssa.

Tyypillisiä esimerkkejä tässä keksinnössä mainitun
15 ohuen kerroksen peittämiseen käytettävistä, veteen jok-
seenkin liukenemattomista orgaanisista materiaaleista ovat
muun muassa parafiinit, kuten nestemäiset ja kiinteät pa-
rafiinit, silikoniöljyt tai -rasvat, orgaaniset hartsit,
esimerkiksi pienimolekyylliset polyetyleenit ja pienimole-
20 kyylliset polypropyleenit, sekä vastaavat, mutta orgaaniset
materiaalit eivät rajoitu näihin esimerkkeinä mainittui-
hin. Orgaanisia materiaaleja voidaan käyttää yksittäin tai
useamman materiaalin seoksena. Peitemateriaalina käytettä-
viä orgaanisia materiaaleja, jotka ovat itsessään juokse-
25 via, voidaan käyttää joko sellaisenaan tai johonkin liuot-
timeen liuotettuina tai vesiemulsioina tai -dispersioina.
Siinä tapauksessa, että orgaaniset materiaalit ovat kiin-
teitä, hyytelömäisiä tai erittäin viskooseja aineita, nii-
tä käytetään tavallisesti johonkin liuottimeen liuotettui-
30 na tai vesiemulsioina tai -dispersioina käsittelyn helpot-
tamiseksi.

Tyypillisiä esimerkkejä tässä keksinnössä peitema-
terialina käytettävistä veteen niukasti liukenevista tai
jokseenkin liukenemattomista alkyleenioksididitiotuot-
35 teista ovat muun muassa alkyleenioksidien ja alifaattisten

5 C₁₋₂₀-alkoholien, alkyyylifenolien, kuten nonyyli-, oktyyli- ja -dodekyyylifenolin, C₄₋₂₂-rasvahappojen, kuten lauriini-, myristiini-, palmitiini-, steariini- ja oleiinihapon, polyolien, kuten glyserolin, trimetylolipropaanin, pentaerytritolin ja sorbitolin, tai polyolien osittaisten rasvahappoesterien sekä vastaavien välisten additioreaktioiden tuotteet, mutta alkyleenioksidiadditiotuotteet eivät rajoitu näihin esimerkeinä mainittuihin. Alkyleenioksidiadditiotuotteita voidaan käyttää yksittäin tai useamman yhdisteen seoksena.

10 Alkyleenioksidi tarkoittaa yhdistettä, joka sisältää epoksiryhmän, kuten propyleenioksidia, butyleenioksidia tai epihalogeenihydriniä, ja sellaisia alkyleenioksidia, jonka hydrofiilisyyys on suuri, kuten etyleenioksidia, voidaan käyttää kunhan saatava additioreaktiotuote liukenee niukasti veteen tai ei liukene olennaisessa määrin veteen.

20 Alkyleenioksidiadditiotuotteen molekyylipainoa ei ole tarkasti rajoitettu, mutta se on tavallisesti noin 500 - 20000. Erittäin juoksevaa alkyleenioksidiadditiotuotetta voidaan käyttää sellaisenaan tai johonkin liuottimeen liuotettuna tai vesiemulsiona tai -dispersiona. Siinä tapauksessa, että alkyleenioksidiadditiotuotteen juoksevuus on alhainen tai se ei ole juoksevaa, esimerkiksi rasvamaisen, erittäin viskoosin tai kiinteän additiotuotteen ollessa kysymyksessä additiotuotetta käytetään johonkin liuottimeen, kuten öljyihin tai alkoholeihin, liuotettuna tai vesiemulsiona tai -dispersiona.

30 Peitemateriaalia käytetään vähintään sellainen määrä, joka riittää peittämään alustalla olevan polymeerigeelin pinnan kokonaisuudessaan, ja yleensä keksinnön tavoitteet voidaan saavuttaa käyttämällä sitä sellainen määrä, että se muodostaa hyvin ohuen kerroksen tai kalvon. Peitemateriaalin määrä on yleensä 0,01 - 5 p-%, edullisesti 35 0,1 - 1,0 p-%, polymeerigeelin määrästä. Jos määrä on suu-

rempi kuin 5 p-%, syntyvän polymeerin liukoisuus veteen heikkenee, ja polymeerin vesiliuosta valmistettaessa ilmenee sameutta, polymeeri muodostaa suspension tai peitemateriaali nousee polymeerin vesiliuoksen pinnalle.

5 Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä vesiliukoisen vinyylimonomeerin vesiliuosta polymeeroidaan kiinteään alustan kantamana ohuena kerroksena tunnetulla tavalla. Tässä keksinnössä käytettäviä kiinteitä alustoja ovat esimerkiksi lautasmainen, suorakaiteen muotoinen tai sylinterimäinen astia ja liikkuva hihna, mutta ne eivät rajoitu
10 näihin.

Vesiliukoisen vinyylimonomeerin pitoisuus polymeeroitavassa vesiliuoksessa vaihtelee monomeerin liukoisuuden yms. seikkojen mukaan, mutta pitoisuuden on edullista
15 olla mahdollisimman korkea. Esimerkiksi akryyliamidipolymeereja, nimittäin akryyliamidihomopolymeereja sekä akryyliamidin ja muiden sen kanssa kopolymeroitavissa olevien vinyylimonomeerien kopolymeereja, valmistettaessa monomeeripitoisuus on 20 - 60 p-%, edullisesti 30 - 45 p-%. Tässä
20 tapauksessa vesiliuoksen pH säädetään edullisesti arvojen 8 ja 12 välille. Konkreettisemmin ilmaistuna monomeeripitoisuus on akryyliamidihomopolymeerin tapauksessa 20 - 50 p-%, edullisesti 25 - 45 p-%. Akryyliamidin ja anionisen tai ionittoman vinyylimonomeerin, kuten natriumakrylaatin,
25 alkyliakrylaatin tai akrylinitriilin, kopolymerin tapauksessa monomeeripitoisuus on 20 - 60 p-%, edullisesti 30 - 50 p-%. Vesiliukoisia kationisia polymeereja valmistettaessa monomeeripitoisuus on 50 - 85 p-%, edullisesti 60 - 80 p-%. Tässä tapauksessa vesiliuoksen pH säädetään
30 edullisesti arvojen 8 ja 12 välille. Konkreettisemmin ilmaistuna monomeeripitoisuus on siinä tapauksessa, että valmistetaan vesiliukoisen kationisen vinyylimonomeerin, kuten dialkyliaminoalkyliakrylaatin tai -metakrylaatin kvaternaarisen suolan tai happosuolan, homopolymeeria,
35 65 - 85 p-%, edullisesti 70 - 80 p-%. Vesiliukoisen katio-

nisen vinyylimonomeerin ja muiden sen kanssa kopolymeroitavissa olevien vinyylimonomeerien, kuten akryyliamidin, kopolymerin tapauksessa monomeeripitoisuus on 50 - 85 p-%, edullisesti 60 80 p-%.

5 Monomeerin vesiliuos järjestetään kiinteälle alustalle ohueksi kerrokseksi. Tämän ohuen kerroksen paksuus on noin 3 - 30 mm, erityisesti noin 5 - 15 mm. Kerroksen paksuuden ollessa alle 3 mm tuotantokyky laskee hyvin alhaiseksi, ja se on epätaloudellista. Kerroksen paksuuden
10 ollessa yli 30 mm polymeroinnin aikana kehittyvää reaktiolämpöä on vaikea siirtää tyydyttävästi, ja valmistetun polymeerin vesiliukoisuushan alenee huomattavasti silloittumisen johdosta. Vesiliuoskerroksen paksuus on edullisesti korkeintaan 10 mm.

15 Polymerointi voidaan toteuttaa jollakin tavanomaisella polymerointimenetelmällä, esimerkiksi termisellä polymerointimenetelmällä käyttäen jotakin tunnettua termisesti aktivoitavissa olevaa initiaattoria, kuten persulfaatti- tai atsoinitiaattoria, redoksipolymerointimenetelmällä käyttäen jotakin tunnettua redoksi-initiaattoria,
20 kuten persulfaatin ja amiiniyhdisteen yhdistelmää tai persulfaatin ja sulfiitin yhdistelmää, fotopolymerointimenetelmällä käyttäen jotakin tunnettua fotoinitiaattoria, kuten bentsoiinia tai bentsoiinialkyylietteriä, ja menetelmällä, jossa polymeroituminen initioidaan säteilyn
25 avulla. Kun monomeerin vesiliuos ei polymeroinnin aloittamisen jälkeen enää juokse suurin piirtein vapaasti, tuloksena oleva polymeerigeeli peitetään levittämällä geelille peitemateriaali esimerkiksi sivelemällä, ruiskuttamalla tai muulla vastaavalla tavalla. Peittämisen jälkeen polymerointia jatketaan edelleen. Näin saatavalla polymeerilla on korkea molekyylipaino, ja lisäksi sen liukoisuus veteen on erinomainen. Polymeroitumisen kehittämää lämpöä säädel-
30 lään edullisesti ruiskuttamalla polymeroinnin aikana kuumaa tai kylmää vettä alustan takapintaan. Ennen monomeerin
35

vesiliuoksen muodostaman ohuen kerroksen peittämistä polymerointi tapahtuu edullisesti suurin piirtein hapettomissa olosuhteissa, sillä happi vaikuttaa haitallisesti polymeroitumiseen. Monomeerin vesiliuokseen liuennut happi poistetaan johtamalla vesiliuoksen läpi jotakin inerttiä kaasua, kuten typpikaasua ja polymerointisysteemissä oleva happi poistetaan korvaamalla systeemissä oleva ilma inertillä kaasulla, kuten esimerkiksi typpikaasulla. On toivottavaa, että polymerointiatmosfäärin happipitoisuus on korkeintaan 0,5 til-% ja liuenneen hapen pitoisuus monomeerin vesiliuoksessa on korkeintaan 0,5 ppm. Monomeerin vesiliuoksen muodostaman ohuen kerroksen peittämisen jälkeen inertin kaasun johtamista polymerointisysteemiin on mahdollista vähentää tai se on mahdollista lopettaa, koska peitemateriaalikerros eristää ympäröivän kaasun ulkopuolelle. Polymerointiaika on yleensä 30 - 180 min.

Fotopolymerointi valonsäteillä, kuten esimerkiksi ultraviolettisäteillä, säteilyttämällä on edullinen. Koska polymeroitumisreaktion initiointia edeltävä induktiojakso on hyvin lyhyt ja polymeroituminen alkaa lähes samanaikaisesti säteilytyksen kanssa, monomeerin vesiliuos menettää heti vapaan juoksevuutensa, ja niinpä on mahdollista peittää ohut kerros suunnilleen samanaikaisesti kuin monomeerin vesiliuos syötetään alustalle, ja menetelmä tulee yksinkertaisemmaksi. Fotopolymeroinnin vaatima aika on myös lyhyempi kuin termisen polymeroinnin.

Valonsäteillä, kuten ultraviolettisäteillä, tai -säteillä säteilyttämällä suoritettavan fotopolymeroinnin tapauksessa polymerointi on mahdollista toteuttaa jatkuvana syöttämällä monomeeria ja fotoinitiaattoria sisältävää vesiliuosta keskeytyksettä liikkuvalle alustalle, esimerkiksi päättymättömälle hihnalle, ohuena kerroksena, säteilyttämällä ohutta liuoskerrosta valonsäteillä monomeerin polymeroimiseksi ja kuorimalla muodostunutta polymeerikerrosta pois keskeytyksettä.

Fotopolymerointi toteutetaan säteilyttämällä monomeerin vesiliuosta valonsäteillä, esimerkiksi ultraviolettisäteillä, joiden aallonpituus on 300 - 500 nm, erityisesti 300 - 450 nm ja aivan erityisesti 350 - 400 nm, ja intensiteetti 2 - 100 W/m², erityisesti 2 - 50 W/m² ja aivan erityisesti 10 - 20 W/m². Fotoinitiaattorin määrä on tavallisesti noin 0,001 - 0,5 p-% monomeerin määrästä. Polymerointisysteemin suhteellinen kosteus on tavallisesti 50 - 100 %. Polymerointiaika on tavallisesti noin 10 - 60 min, erityisesti 10 - 30 min. Valolla säteilyttäminen voidaan toteuttaa monivaiheisena. Siinä tapauksessa valon intensiteetti voi määrätyssä vaiheessa olla 0 W/m².

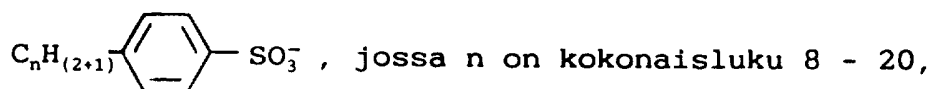
Vesiliukoiset polymeerit ovat yleensä tahmeita ja tarttuvat kiinteään alustan pintaan. Käytännöllisyyden kannalta on toivottavaa, että muodostunut polymeerikerros saadaan helposti irrotetuksi alustasta. Tähän tarkoitukseen tiedetään käytettävän synteettisellä hartsilla päällystettyä alustaa tai alustaa, jossa on kiillotettu pinta. Polymeerikerroksen irtoavuutta alustasta voidaan parantaa lisäksi päällystämällä alustan pinta tetrafluorietyleenietyleenikopolymeerillä esimerkiksi sivelemällä kopolymeeri siihen tai kiinnittämällä kopolymeerikalvo liimalla. Lisäksi tällaista päällystettyä alustaa käytettäessä monomeerin konversio paranee, ja polymeeria saadaan korkeammalla saannolla kuin jotakin tunnettua päällystemateriaalia käytettäessä.

On myös tunnettua, että fotopolymerointumisteho kasvaa käytettäessä alustaa, jossa on hyvin heijastava pinta, kuten peilikirkkaaksi kiillotettua ruostumatonta terästä. Käyttämällä alustaa, jonka pinta on päällystetty metalloidulla, fluoria sisältävästä hartsista valmistetulla kalvolla, siten, että metallikerros tulee kosketuksiin alustan kanssa, saavutetaan yhtä suuri tai suurempi fotopolymeroitumisteho kuin käyttämällä peilikirkkaaksi kiillotetusta ruostumattomasta teräksestä valmistettua alus-

taa. Siinä tapauksessa kalliin materiaalin, kuten esimerkiksi peilikirkkaaksi kiilloitetun ruostumattoman teräksen käyttö ei ole välttämätöntä. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää monenlaisia fluoria sisältäviä hartseja. Tetrafluorietyleeni-etyleenikopolymeerin käyttäminen on edullista irtoavuuden ja konversion parantamisen kannalta. Metallikerros voidaan muodostaa tavanomaisella tavalla, esimerkiksi höyrykerrostamista, kuten vakuumikerrostamista, käyttäen. Metallina voi olla esimerkiksi alumiini, kromi, nikkeli tai niiden seos.

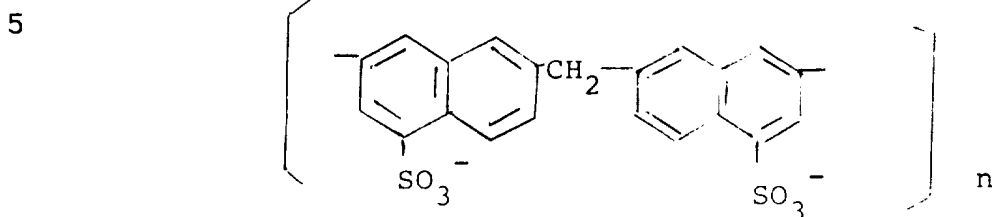
Polymeroitumisen, erityisesti fotopolymeroitumisen, aikana saattaa tapahtua polymeerien silloittumista. Koska silloittuminen tekee valmistetun polymeerin tai osan valmistetusta polymeerista veteen liukenemattomaksi, silloittumista on vältettävä. Tehokas keino tähän tarkoitukseen on lisätä monomeerien vesiliuokseen ennen polymeroinnin aloittamista (a) ryhmän $-SO_3^-$ sisältävän anionisen pinta-aktiivisen aineen ja/tai ionittoman pinta-aktiivisen aineen sekä (b) alifaattisen tertiaarisen amiinin yhdistelmää, jolloin silloittuminen estyy ja syntyy polymeeria, jonka molekyylipaino on korkea. Sellaisen lisäaineen käyttö on erityisen tehokasta valmistettaessa akryyliamidi- tai metakryyliamidipolymeereja ja akryyli- tai metakryylihappopolymeereja fotopolymeroimalla. Pinta-aktiivista ainetta käytetään 0,01 - 10 p-% monomeerin määrästä. Alifaattista tertiaarista amiinia käytetään 0,001 - 5 p-%.

Esimerkkejä ryhmä $-SO_3^-$ sisältävistä anionisista pinta-aktiivista aineista ovat muun muassa (1) alkyylisulfaatti, jonka kaava on $C_nH_{(2n+1)}OSO_3^-$, jossa n on kokonaisluku 8 - 24, kuten lauryyli- tai stearyylisulfaatti, tai sen suola, (2) alkyylariyyylisulfonaatti, jonka kaava on

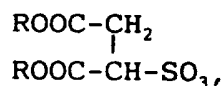


kuten dodekyylibentseenisulfonaatti tai teradekyylibent-

seenisulfonaatti, (3) alkyylinaftaleenisulfonaatin ja formaldehydin kondensaatiotuote, jonka kaava on



(4) dialkyylisulfosukkinaatti, jonka kaava on



15

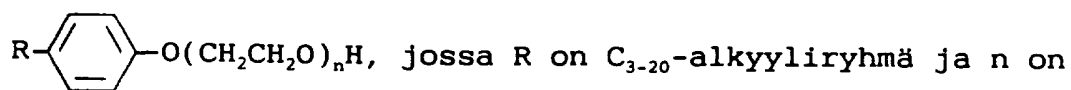
jossa R on C_{4-20} -alkyyli-ryhmä, ja

(5) polyoksi-alkyleenialkyyli-etterisulfaatti, jonka kaava on $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$, jossa n on kokonaisluku 8 - 20 ja m on kokonaisluku 1 - 30. Anionisia pinta-aktiivisia aineita voidaan käyttää yksittäin tai useamman sellaisen aineen seoksena.

20

Esimerkkejä ionittomista pinta-aktiivisista aineista ovat muun muassa (1) polyoksietyleenialkyyli-fenyylieetteri, jonka kaava on

25



30

kokonaisluku 8 - 100, kuten polyoksietyleeninonyylifenyyli-etteri (n = 12) tai polyoksietyleenioktyyli-fenyylieetteri (n = 15), (2) polyoksietyleenialkyyli-etteri, jonka kaava on $\text{R}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, jossa R on C_{8-24} -alkyyli-ryhmä ja n on kokonaisluku 8 - 100, kuten polyoksietyleenilauryyli-etteri (n = 15) tai polyoksietyleenioleyyli-etteri (n = 12), (3) polyetyleeniglykolin rasvahappo-esteri, jonka kaava on $\text{R}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, jossa R on C_{8-29} -alkyyli-ryhmä ja n on

35

kokonaisluku 8 - 100, kuten polyetyleeniglykolin oleiinihappoesteri ($n = 18$), ja (4) polyoksietyleenisorbitaaniesteri, kuten polyoksietyleenisorbitaanistearaatti ($n = 20$). Ionittomia pinta-aktiivisia aineita voidaan käyttää yksittäin tai useamman sellaisen aineen seoksena. On toivottavaa käyttää sellaista ionitonta pinta-aktiivista ainetta, joka liukenee veteen normaalissa lämpötilassa.

Alifaattisena tertiaarisena amiinina käytetään vesiliukoisia tertiaarisia amiineja, joiden kaava on $N(R_1R_2R_3)$, jossa R_1 , R_2 ja R_3 ovat alempia alkyyli-ryhmiä, jotka sisältävät 1 - 3 hiiliatomia, C_{1-3} -hydroksialkyyli-ryhmiä tai polyoksietyleeniryhmiä. Esimerkkejä alifaattisista tertiaarisista amiineista ovat muun muassa trimetyyliamiini, trietyyliamiini, dimetyylietyyliamiini, metyyli-dietyyliamiini, trietanoliamiini, metyyli-dietanoliamiini, dime-tyylietanoliamiini ja etyyli-dietanoliamiini.

Pinta-aktiivisen aineen (a) ja alifaattisen tertiaarisen amiinin (b) suhde on tärkeä edellä mainitun tavoitteen saavuttamisen kannalta. Tertiaarisen amiinin ja pinta-aktiivisen aineen paino-suhde on 0,01 - 10:1, edullisesti 0,1:1 - 1:1.

Mitä korkeampi monomeeripitoisuus monomeerin vesiliuoksessa on, sitä enemmän valmistetun polymeerin silloittumista helposti tapahtuu. Tehokas keino silloittumisen estämiseksi on myös lisätä monomeerin vesiliuokseen vesiliukoista selluloosajohdannaisista. Vesiliukoisen selluloosajohdannaisen käyttö parantaa myös valmistetun polymeerin irtoavuutta. Esimerkkejä tähän tarkoitukseen käytökelpoisista vesiliukoisista selluloosajohdannaisista ovat muun muassa karboksimeytyyliselluloosa, hydroksipropyyliselluloosa, hydroksietyyliselluloosa, metyyli-selluloosa ja karboksimetyylihydroksipropyyliselluloosa. Vesiliukoisia selluloosajohdannaisia käytetään 0,01 - 10 p-%, edullisesti 0,1 - 5 p-%, monomeerin määrästä.

Haluttaessa valmistaa akryyliamidipolymeereja, joiden molekyyli-paino on alhainen, fotopolymeeroimalla, esi-

merkiksi säteilyttämällä monomeerin vesiliuosta ultraviolettisäteillä, valmistus voidaan toteuttaa lisäämällä monomeerin vesiliuokseen hypofosfiittia tai hypofosfiitin ja tertiaarisen amiinin yhdistelmää. Valmistettavan polymeerin molekyylipainoa on mahdollista säädellä hypofosfiitin ja tertiaarisen amiinin määriä muuttamalla. Hypofosfiitin määrä voi olla 0,01 - 1,0 p-%, edullisesti 0,01 - 0,5 p-%, monomeerin määrästä. Tertiaarisen amiinin määrä voi olla 0,01 - 5,0 p-%, edullisesti 0,01 - 2,5 p-%, monomeerin määrästä. Esimerkkejä hypofosfiiteista ovat muun muassa natriumhypofosfiitti, kaliumhypofosfiitti, ammoniumhypofosfiitti ja tertiaaristen amiinien muodostamat hypofosforihapposuolat. Esimerkkejä tertiaarisista amiineista ovat muun muassa trimetyyliamiini, trietyyliamiini, dimetyylietyyliamiini, metyyli dietetyyliamiini, trietanoliamiini, etyyli dietetanoliamiini, dimetyylietanoliamiini ja etyyli dietanoamiini.

Vesiliukoisia kationisia polymeereja fotopolymeroimalla valmistettaessa silloittuneiden, veteen liukenemattomien polymeerien muodostuminen estetään lisäämällä monomeerin vesiliuokseen hypofosfiittia, kuten esimerkiksi alkalimetalli- tai ammoniumhypofosfiittia. Tässä tapauksessa hypofosfiittia käytetään vähintään 1 ppm, edullisesti 10 - 500 ppm, monomeerin määrästä.

Monomeerin vesiliuosta polymeroimalla tuotetut vesiliukoiset polymeerit, jotka ovat vettä sisältävän geelin muodossa, jauhetaan tavallisesti hiukkasiksi ja kuivataan. Koska nämä vesiliuokset polymeerit ovat tahmeita, jauhettut geelihiukkaset tarttuvat helposti toisiinsa muodostaen agglomeraatteja, ja tämän johdosta kuivausteho laskee. Monomeerin vesiliuoksen polymerointi dialkyyli sulfosukkiinaatin ollessa mukana on tehokas tapa akryyliamidi- tai metakryyliamidipolymeerigeelihiukkasten agglomeroitumisen estämiseksi jauhamis- ja kuivausvaiheessa. Esimerkkejä dialkyyli sulfosukkiinaateista ovat muun muassa natriumdibutyylisulfosukkiinaatti, natriumdi(2-etyyliheksyyli)-sulfo-

sukkinaatti, natriumdinonyylisulfosukkinaatti, natriumbu-
tyyli-(2-etyyliheksyyli)sulfosukkinaatti, natrium(2-etyy-
liheksyyli)lauryylisulfosukkinaatti ja vastaavat. Dialkyy-
lisulfosukkinaatteja voidaan käyttää yksittäin tai useam-
5 man seoksena, ja niitä voidaan myös käyttää yhdistettyinä
pieniin määriin muita pinta-aktiivisia aineita, kuten esi-
merkiksi ionittomia ja anionisia pinta-aktiivisia aineita.
Edellä mainittuun tarkoitukseen käytetään dialkyylisulfo-
sukkinaatin määrä on 0,001 - 5 %, edullisesti 0,05 - 0,5
10 %, vesipitoisen polymeerigeelin sisältämän kiinteän aineen
määrästä.

Vesiliukoiset polymeerit, erityisesti fotopolyme-
roimalla valmistetut polymeerit, silloittuvat helposti
kuivausvaiheen aikana ja muuttuvat siten veteen liukene-
15 mattomiksi. Tehokas keino estää kuivauksen vaikutuksesta
tapahtuva fotopolymeroimalla valmistettujen akryyliamidi-
ja akryylihappopolymeerien muuttuminen veteen liukenemat-
tomiksi on lisätä polymeereihin ennen niiden kuivaamista
hydroksyyli-ryhmän sisältävää aminokarboksyylihappoa. Vai-
20 kutusta voidaan parantaa edelleen käyttämällä OH-ryhmän
sisältävän aminokarboksyylihapon ja sellaisen aminokarbok-
syylihapon, joka ei sisällä OH-ryhmää, tai ureayhdisteen,
kuten urean, tioureaan, etyleeniurean tai guanidiinisuo-
lan, yhdistelmää, jossa jälkimmäisen yhdisteen määrä on edulli-
25 sesti pieni. OH-ryhmän sisältävää aminokarboksyylihappoa
tai edellä mainittua yhdistelmää käytetään 0,01 - 10 p-%,
edullisesti 0,1 - 5 p-%, polymeerin määrästä. Esimerkkejä
aminokarboksyylihapoista ovat muun muassa hydroksietyyli-
aminopropionihappo, dihydroksietyyliaminopropionihappo,
30 metyylihydroksietyyliaminopropionihappo, etyylihydroksi-
etyyliaminopropionihappo, hydroksietyyliaminoetikkahappo,
dihydroksietyyliaminoetikkahappo, metyylihydroksietyyli-
aminoetikkahappo ja niiden suolat. Esimerkkejä sellaisis-
ta aminokarboksyylihapoista, jotka eivät sisällä OH-ryh-
35 mää, ovat muun muassa L-alaniini, glysiini, glutamiinihap-
po, α -alaniinin, seriini ja kysteini.

Tätä keksintöä kuvataan ja selitetään tarkemmin seuraavien esimerkkien avulla, joissa kaikki prosenttiluvut ovat painoprosentteja ja osuudet paino-osuuksia, ellei toisin ole mainittu. On käsitettävä, että tämä keksintö ei rajoitu näihin esimerkkeihin ja että keksintöön voidaan tehdä monenlaisia muutoksia poikkeamatta sen hengestä ja piiristä.

Esimerkit 1 - 4 ja vertailuesimerkit 1 ja 2

Vaipalla varustettu polymerointiastia (laatikkomainen päältä avoin astia, jonka pituus oli 200 mm, leveys 300 mm ja korkeus 50 mm) asetettiin typpikaasulla täytettyyn pieneen laatikkomaiseen kammioon. Vesiliuos, joka sisälsi 150 g akryyliamidia, 38 g akryylihappoa ja 20 g natriumhydroksidia liuotettuna 275 g:aan demineralisoitua vettä, käsiteltiin typpikaasulla sylinterimäisessä 1 l:n kaasunpoistoastiassa liuenneen hapen poistamiseksi. Monomeerien vesiliuokseen lisättiin sitten 5 ml kaliumpersulfaatin 5-%:ista vesiliuosta ja 5 ml natriumsulfiitin 5-%:ista vesiliuosta. Typpikaasulla suoritettun, useita minuutteja kestäneen kaasunpoistokäsittelyn jälkeen vesiliuos siirrettiin polymerointiastiaan, ja polymerointi aloitettiin johtaen samalla 25°C:ista vettä vaipan läpi. Noin 10 minuutin kuluttua havaittiin monomeerien vesiliuoksen viskositeetin alenevan vähitellen. 15 minuutin kuluttua polymeroinnin aloittamisesta monomeerien vesiliuos oli heikosti juoksevassa tilassa. Siinä vaiheessa polymeerigeelin pinnalle levitettiin siveltimellä ohuesti taulukossa 1 esitettyä orgaanista peitemateriaalia, niin että koko pinta peittyi, ja typpikaasun johtaminen kammioon lopetettiin. Polymerointia jatkettiin edelleen, ja se lopetettiin 180 minuutin kuluttua aloittamisestaan.

Sen jälkeen kun saadusta polymeerigeelistä oli tehty huomiot, se jauhettiin lihamyllyllä ja sitä kuivattiin 80°C:ssa 120 min, jolloin saatiin jauhetta. Polymeroitumisreaktion konversio ja saadun polymeerijauheen rajaviskosi-

teetti (dl/g) sekä vesiliukoisuus määritettiin seuraavin menetelmin.

Konversio määritettiin KBrO_3 -menetelmällä

5 Rajaviskositeetti (dl/g) mitattiin 1 N NaCl-liuoksessa 30°C:ssa Cannon-Fenske -viskometriä käyttäen.

10 100 g:aan tislattua vettä lisätiin 0,1 g polymeerijauhetta, ja se liuotettiin sekoittamalla seosta magneettisekoittajalla (noin 500 kierrosta/min) 5 h. Syntyneen liuoksen sisältämän liukenemattoman turvonneen aineen määrä määritettiin paljaalla silmällä vesiliukoisuuden arvioimiseksi.

15 Taulukossa 1 mainittu, kiinteän parafiinin dispergointiin käytetty ioniton pinta-aktiivinen aine oli polyoksietyleeninonyylifenyylietteri (HLB 12), ja sitä käytettiin kiinteän parafiinin vesiemulsion valmistuksessa 5 osaa 100 osaa kohden kiinteätä parafiinia. Polydimetyyli-siloksaanisilikoniöljyn emulgointiin käytetty ioniton pinta-aktiivinen aine oli polyoksietyleeninonyylifenyylietteri ja sitä käytettiin silikoniöljyn vesiemulsion valmistuksessa 10 osaa 100 osaa kohden silikoniöljyä. Polyetyleenin emulgointiin käytetty ioniton pinta-aktiivinen aine oli polyoksietyleeninonyylifenyylietteri (HLB 10), ja sitä käytettiin polyetyleenin vesiemulsion valmistuksessa 10 osaa 100 osaa kohden polyetyleenia.

25

Taulukko 1

Polymeerin ominaisuudet				
Peitemateriaali	Polymeerigeelin tila	Konversio (%)	Rajaviskositeetti (dl/g)	Vesiliukoisuus
Esim. 1 Kiinteän parafiinin (sp. 55°C) 20- $\frac{1}{2}$:inen vesiemulsio, emulgaattorina, ioniton pinta-aktiivinen aine	Hiukan pehmeä pinta, mutta kauttaaltaan homogeenista	99,4	23,4	Ei veteen liukene- matonta geeliä eikä sameutta (lähes läpikuultava
Esim. 2 Polydimetyylisiloksaani-silikonöljy (100 cSt 25°C:ssa) Esimerkin 2 mukaisen sili-konöljyn 30- $\frac{1}{2}$:inen	Kauttaaltaan homogee-nista	99,2	23,8	"
Esim. 3 Esimerkin 2 mukaisen sili-konöljyn 30 $\frac{1}{2}$:inen vesi-emulsio, emulgaattorina, ioniton pinta-aktiivinen aine	"	99,3	23,0	"
Esim. 4 Polyetylenei (M=3000) 30- $\frac{1}{2}$:inen vesiemulsio, emulgaattorina ioniton pinta-aktiivinen aine	"	99,5	22,8	"
Esim. 5 Sama kuin esimerkissä 1	"	-	-	-
Esim. 6 Sama kuin esimerkissä 2	"	-	-	-
Esim. 7 Sama kuin esimerkissä 3	"	-	-	-
Esim. 8 Sama kuin esimerkissä 4	"	-	-	-

Taulukko (jatkuu)

Peitemateriaali		Polymeerigeelin tila	Konversio (%)	Rajavisko- siteetti (dl/g)	Polymeerin ominaisuudet Vesiliukoisuus
Vert. esim. 1	Ei mitään	Pinta-osaan muodostui osaksi kova kalvo, jonka pinta oli rosoinen, ja sisäosassa esiintyi paljon kuplia	92,3	16,5	Suuri määrä veteen liukene- matonta geeliä mukana
Vert. esim. 2	Ei mitään (atmos- fäärin kosteus pidet- tiin 60 %:ssa kostean typpikaasun avulla)	Pinta-osa oli pehmeä ja osittain puoliksi liuen- neessa tilassa, ja sisäosa oli kova ja sisälsi pal- jon kuplia	93,6	18,5	Vähän veteen liukenenatonta geeliä
Vert. esim. 3	Ei mitään	Pinta oli hyvin pehmeä ja heikko ja polymeroitumi- nen riittämätöntä	82	14,2	Suuri määrä veteen liukene- matonta geeliä mukana
Vert. esim. 4	Ei mitään (atmosfäärin kosteus pidettiin 60 %:ssa kostean typpikaasun avulla)	Pinta oli pehmeä ja osit- tain puoliksi liuenneessa tilassa	80	13,8	Vähän veteen liukene- matonta geeliä

Esimerkit 9 - 12 ja vertailuesimerkit 5 ja 6

5 Esimerkkien 1 - 4 ja vertailuesimerkkien 1 ja 2 mukaiset menettelyt toistettiin sillä poikkeuksella, että monomeerin vesiliuoksena käytettiin vesiliuosta (500 ml), joka sisälsi 75 % N,N,N-trimetyyliaminoetyylimetakrylaattikloridia ja jonka pH oli säädetty arvoon 4 10-%:isella suolahapolla.

Esimerkit 13 - 16 ja vertailuesimerkit 7 ja 8

10 Esimerkkien 9 - 12 ja vertailuesimerkkien 5 ja 6 mukaiset menettelyt toistettiin sillä poikkeuksella, että typpikaasun johtamista ei lopetettu, sen jälkeen kun monomeerin vesiliuos oli peitetty peitemateriaalilla.

Taulukko 2

Peitenateriaali	Polymeerigeelin tila	Konver- sio (%)	Polymerin ominaisuudet	
			Rajavis- kositeet- ti (dl/g)	Vesiliukoisuus
Esim. 9	Kiinteän parafiinin (sp. 55°C) 20-%:inen vesiemulsio, emulgaat- torina ioniton pinta- aktiivinen aine	88,0	7,2	Ei veteen liukenematonta läpikuultava liuos
Esim. 10	Polydimetyylisilok- saanisilikoniöljy (100 cst 25°C:ssa)	98,8	6,8	"
Esim. 11	Esimerkin 10 mukai- sen silikoniöljyn 30-%:inen vesiemul- sio, emulgaatto- rina ioniton pinta- aktiivinen aine	98,5	6,7	"
Esim. 12	Polyetyleenin (M=3000) 30-%:inen vesiemulsio, emulgaattorina ioniton pinta-aktiivinen aine	99,2	7,0	"
Esim. 13	Sama kuin esimerkissä 9	-	-	-
Esim. 14	Sama kuin esimerkissä 10	-	-	-
Esim. 15	Sama kuin esimerkissä 11	-	-	-
Esim. 16	Sama kuin esimerkissä 12	-	-	-

Taulukko 2 (jatkuu)

Peltemateriaali	Polymerigeelin tila	Konversio (%)	Rajavis- kositeet- ti (dl/g)	Vesiliukoisuus
Vert. esim. 5	Ei mitään			Suuri määrä veteen liukenematonta geeliä mukana, mutta liuos läpikuultava
Vert. esim. 6	Ei mitään (atmosfäärin kosteus pidettiin 60 %:ssa kostean tyyppi- kaasun avulla)	92,3 93,8	16,3 4,0	Ei veteen liukenematonta geeliä, liuos läpikuultava
Vert. esim. 7	Ei mitään			Suuri määrä veteen liukenematonta geeliä mukana, mutta liuos läpikuultava
Vert. esim. 8	Ei mitään (atmosfäärin kosteus pidettiin 60 %:ssa kostean tyyppi- kaasun avulla)	80,5	3,6	Ei veteen liukenematonta geeliä, liuos läpikuultava

Esimerkit 17 - 20

Esimerkkien 1 - 4 mukaiset menettelyt toistettiin sillä poikkeuksella, että peitemateriaalina käytettiin taulukossa 3 esitettyä alkyleenioksidiadditiotuotetta.

5

Esimerkit 21 - 24

Esimerkkien 17 - 20 mukaiset menettelyt toistettiin sillä poikkeuksella, että typpikaasun johtamista ei lopetettu, sen jälkeen kun monomeerin vesiliuos oli peitetty peitemateriaalilla.

10

Taulukko 3

Esim.	Peitemateriaali	Polymeerigeelin tila	Konversio (%)	Rajavisko- siteetti	Vesiliukoisuus
Esim. 17	Lauryylialkoholi- propyleenioksi- additiotuote (M=2000)	Hieman pehmeä pinta, mutta ei reagoimatonta monomeeria	99,1	23,5	Vähän veteen liukenematonta geeliä
Esim. 18	Nonyylifenoli- propyleenioksi- additiotuote (M=1800)	"	99,3	23,8	"
Esim. 19	Glyseroli-propy- leenioksiadditio- tuote (M=3000)	"	99,5	23,2	"
Esim. 20	Sorbitoli-butyleeni- oksi-propyleeni- oksiadditiotuote segmenttiadditio- tuote, painosuhte butyleenioksi/pro- pyleenioksi=2/8)	"	99,2	23,0	"
Esim. 21	Sama kuin esimerkissä 17	Kauttaaltaan homogeenista	99,2	22,8	"
Esim. 22	Sama kuin esimer- kissä 18	"	99,0	23,5	"
Esim. 23	Sama kuin esimerkissä 19	"	99,4	23,0	"
Esim. 24	Sama kuin esimerkissä 20	"	99,0	22,7	"

Esimerkit 25 - 28

5 Esimerkkien 17 - 20 mukaiset menettelyt toistettiin
sillä poikkeuksella, että monomeerin vesiliuoksena käytet-
tiin vesiliuosta (500 ml), joka sisälsi 75 % N,N,N-trime-
tyyliaminoetyylimetakrylaattikloridia ja jonka pH oli sää-
detty arvoon 4 10-%:isella suolahapolla.

Esimerkit 29 - 32

10 Esimerkkien 25 - 28 mukaiset menettelyt toistettiin
sillä poikkeuksella, että typpikaasua johdettiin kammioon
koko polymeroinnin ajan.

Taulukko 4

Peitemateriaali	Polymeerigeelin tila	Konversio (%)	Rajavisko- siteetti (dl/g)	Vesiliukoi- suus
Esim. 25 Lauryylialkoholi- propyleenioksid- additiotuote (M=2000)	Hieman pehmeä pinta, mutta ei reagoimatonta monomeeria	98,8	7,3	Läpikuultava liuos, joka ei sisältänyt liukenematonta geeliä
Esim. 26 Nonyylifenoli-pro- pyleenioksid- additiotuote (M=1800)	"	98,7	7,2	"
Esim. 27 Glyceroli-propy- leenioksidi- additiotuote (M=3000)	"	99,0	7,0	"
Esim. 28 Sorbitoli-butyleeni- oksid- propyleeni- oksid- additiotuote (segmenttiadditio- tuote, painosuhde butyleenioksid- propyleenioksid- 2/8)	"	99,2	7,0	"
Esim. 29 Sama kuin esimerkissä 25	Kauttaaltaan homo- geenista	98,5	7,2	"
Esim. 30 Sama kuin esimerkissä 26	"	98,3	7,1	"
Esim. 31 " " " 27	"	98,9	7,0	"
Esim. 32 " " " 28	"	99,0	7,0	"

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vesiliukoisen polymeerin, jolla on
5 korkea molekyylipaino, valmistamiseksi kiinteän alustan
kantamaa, vesiliukoisen vinyylimonomeerin vesiliuoksen
muodostamaa ohutta kerrosta polymeroimalla, t u n n e t -
t u siitä, että mainittu ohut kerros peitetään veteen
edullisesti liukenemattomalla orgaanisella materiaalilla
10 tai veteen niukasti liukenevalla tai oleellisesti liukene-
mattomalla alkyleenioksidiaadditiotuotteella sillä hetkel-
lä, jolloin mainittu vesiliuos on muuttunut suurin juokse-
mattomaksi, ja polymerointia jatketaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
15 n e t t u siitä, että mainitun kiinteän alustan pinta
päällystetään tetrafluorietyleen-etyleenikopolymeerilla.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että mainitun kiinteän alustan pinta
päällystetään metallikerroksen sisältävällä, fluoria si-
20 sältävästä hartsista valmistetulla kalvolla, jonka sisäl-
tämä metallikerros on kosketuksissa alustan pinnan kanssa.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että polymerointi toteutetaan syöttämäl-
lä fotopolymerointi-initiaattoria sisältävää monomeerin
25 vesiliuosta jatkuvasti ohuena kerroksena liikkuvalle alus-
talle, säteilyttämällä monomeerin vesiliuoksen muodostamaa
ohutta kerrosta ultraviolettisäteillä ja irrottamalla val-
mistettua polymeerikerrosta keskeytyksettä liikkuvasta
alustasta, jonka pinta on päällystetty metallikerroksen
30 sisältävällä, fluoria sisältävästä hartsista valmistetulla
kalvolla siten, että metallikerros on kosketuksissa alus-
tan pinnan kanssa.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että monomeerin vesiliuos on vesiliuos,
35 joka sisältää 20 - 60 p-% akryyliamidia tai seosta, joka

sisältää akryyliamidia ja vähäisiä määriä muita sen kanssa kopolymeroitavissa olevia vinyylimonomeereja.

5 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeerin vesiliuos on vesiliuos, joka sisältää 50 - 85 p-% dialkyyliaminoalkyyliakrylaatin tai -metakrylaatin kvaternaarista suolaa tai happosuolaa tai sen ja muiden kopolymeroitavissa olevien vinyylimonomeerien seosta.

10 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeerin vesiliuos sisältää fotopolymerointi-initiaattoria, alifaattista tertiaarista amiinia ja vähintään yhtä pinta-aktiivista ainetta, joka voi olla ryhmän $-SO_3^-$ sisältävä anioninen pinta-aktiivinen aine tai ioniton pinta-aktiivinen aine.

15 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ryhmän $-SO_3^-$ sisältävä anioninen pinta-aktiivinen aine on dialkyylisulfosukkinaatti.

20 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeerin vesiliuos sisältää vesiliukoista selluloosajohdannaista.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeerin vesiliuos sisältää hypofosfiittia tai hypofosfiitin ja tertiaarisen amiinin seosta.

25 11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeerin vesiliuos sisältää dialkyylisulfosukkinaattia.

30 12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi toteutetaan säteilyttämällä monomeerin vesiliuosta, joka sisältää akryyliamidia tai akryylihappoa, ultraviolettisäteillä ja että valmistettuun polymeeriin lisätään hydroksyyliiryhmän sisältävää aminokarboksyylihappoa tai hydroksyyliiryhmän sisältävän aminokarboksyylihapon ja sellaisen aminokarboksyylihapon, joka ei sisällä hydroksyyliiryhmää, tai ureayh-

35

disteen seosta.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että polymerointi toteutetaan sä-
teilyttämällä monomeerin vesiliuosta 3 - 10 mm paksuna
5 kerroksena liikkuvalla alustalla ultraviolettisäteillä,
joiden aallonpituus on 300 - 450 nm ja intensiteetti alus-
tan pinnalla 0 - 50 W/m².

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että liuenneen hapen pitoisuus
10 monomeerin vesiliuoksessa on korkeintaan 0,5 ppm ja että
polymerointi toteutetaan enintään 0,5 til-% happea sisäl-
tävässä atmosfäärissä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en vattenlöslig polymer med en hög molekylvikt genom polymerisering av ett
5 tunt skikt bestående av en vattenlösning av en vattenlös-
lig vinylmonomer på ett fast underlag, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att det tunna skiktet täcks med ett företrä-
desvis vattenolösligt organiskt material eller med en al-
kylenoxidadduktprodukt, som är svårlöslig eller väsent-
10 ligen olöslig i vatten, vid den tidpunkt då nämnda vatten-
lösning har blivit ickeflytande, och polymeriseringen
fortsätts.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att ytan av nämnda fasta underlag
15 överdras med en tetrafluoretylen-etylensampolymer.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att ytan av nämnda fasta underlag
överdras med en film som innehåller ett metallager och som
framställs av ett harts innehållande fluor och vars metal-
20 lager är i kontakt med underlagets yta.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att polymeriseringen utförs genom
oavbruten tillförsel av den fotopolymeriseringsinitiator-
innehållande monomervattenlösningen som ett tunt skikt på
25 ett rörligt underlag, genom bestrålning av det tunna skik-
tet som bildats av monomervattenlösningen med ultravio-
lettstrålar och genom att oavbrutet lösgöra det framställ-
da polymrskiktet från det rörliga underlaget, vars yta är
överdragen med en film som innehåller ett metallager och
30 som framställts av ett harts innehållande fluor så, att
metallagret är i konttakt med underlagets yta.

5. Förfarande enligt patenkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att monomervattenlösningen är en
vattenlösning som innehåller 20 - 60 vikt-% akrylamid el-
35 ler en blandning som innehåller alkrylamid och små mängder

andra vinylmonomerer som polymeriserabara med akrylamid.

5 6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att monomervattenlösningen är en
vattenlösning, som innehåller 50 - 85 vikt-% av ett kva-
ternärt salt eller syrasalt av dialkylaminoakrylat eller
-metakrylat eller en blandning därav med andra sampolyme-
riserbara vinylmonomerer.

10 7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att monomervattenlösningen innehåll-
er en fotopolymeriseringsinitiator, en alifatisk tertiär
amin och åtminstone ett ytaktivt ämne som kan vara ett
anioniskt ytaktivt ämne innehållande gruppen $-SO_3^-$ -grupp
eller ett ickejoniskt ytaktivt ämne.

15 8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det anioniska ytaktiva ämnet
innehållande gruppen $-SO_3^-$ -grupp är dialkylsulfonsuccinat.

9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att monomervattenlösningen innehåll-
er ett vattenlösligt cellulosaderivat.

20 10. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att monomervattenlösningen innehåll-
er hypofosfit eller en blandning av hypofosfit och en
tertiär amin.

25 11. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att monomervattenlösningen innehåll-
er dialkylsulfosuccinat.

30 12. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att polymeriseringens utförs genom
att bestråla monomervattenlösningen, som innehåller akryl-
amid eller akrylsyra, med ultraviolettstrålar och att en
aminokarboxylsyra med en hydroxylgrupp eller en blandning
av en aminokarboxylsyra med en hydroxylgrupp och en amino-
karboxylsyra utan hydroxylgrupp eller en ureaförening
tillsätts till den framställda polymeren.

35 13. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att polymeriseringen utförs genom

att bestråla monomervattenlösningen i form av ett skikt med en tjocklek av 3 - 10 mm på ett rörligt underlag med ultraviolettstrålar, vars våglängd är 300 - 450 nm intensitet på underlagets yta 0 - 50 W/m².

- 5 14. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att halten av upplöst syre i monomervattenlösningen är högst 0,5 ppm och att polymeriseringen utförs i en atmosfär som innehåller högst 0,5 volymp-% syre.