

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143347 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

-
- (21) Ansøgning nr. 2967/70 (51) Int.Cl.³ C 08 F 20/42
(22) Indleveringsdag 9. jun. 1970 C 08 F 8/12
(24) Løbedag 9. jun. 1970
(41) Alm. tilgængelig 14. dec. 1970
(44) Fremlagt 10. aug. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 13. jun. 1969, 4200/69, CS
- (71) Ansøger CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED, Praha 1, CS.
- (72) Opfinder Artur Stoy, CS.
- (74) Fuldmægtig Civilingeniør M. Gregersen.
-
- (54) Fremgangsmåde til fremstilling
af hydrogeler.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af hydrogeler.

Syntetiske hydrogeler, der enten er opløselige eller uopløselige, d.v.s. enten er ikke-tværbundne eller er tværbundne, er kvældbare i vand og i vandige opløsninger og stabile imod kemisk og biokemisk virksomme midler, såsom enzymer, bruges i kirurgien som materiale til proteser, bløde kontaktlinser, i tandlægekunsten og til lignende formål og også til forskellige tekniske formål, f.eks. som erstattning for gelatine i fotografi, til fremstilling af hydrofile beklædninger til skibe eller andre i vand neddykkede konstruktioner, til antidugbelægning af glas og i kosmetisk industri. Sådanne syntetiske hydrogeler fremstilles f.eks. ved copolymerisation af glykolmonometakrylater eller akrylater med en mindste mængde (sædvanlig indtil 2%) af den tilsvarende diester, der fungerer som tværbindende middel. Sådanne hydrogeler er beskrevet f.eks. i beskrivelserne til USA-patenter nr. 2 976 576 og nr. 3 220 960.

Den foreliggende opfindelse tager sigte på at anvise en fremgangsmåde til fremstilling af hidtil ukendte hydrogeler af den nævnte art, hvilke har en forøget styrke og elasticitet, god permeabilitet og god egnethed til at binde kationer samt med fysiske og fysisk-kemiske egenskaber, der varierer inden for meget vide grænser, fra svagt kvældbare materialer med højt elasticitetsmodul og forholdsvis lav strækkelighed, indeholdende op til 40% vand i ligevægt, over gummiagtige, højelastiske hydrogeler med en kvældningskapacitet fra ca. 40 til ca. 80% vand, til stærkt kvældbare hydrogeler, der i ligevægt indeholder fra ca. 80 - ca. 98% vand og er meget bløde i kvældet tilstand, så at de deformeres af deres egenvægt.

Dette opnås ved, at man går frem som angivet i patentkravets kendetegnende del.

Sådanne hydrogeler kan bruges til kirurgiske som også til mange tekniske formål, idet de tåles godt af levende organismer og har betydelig kemisk stabilitet, styrke og modstandsevne imod svampe og andre mikroorganismer.

Der bruges en meget effektiv redox polymerisationskatalysator, og polymerisationen udføres under intensiv bortførsel af polymerisationsvarmen, f.eks. ved en omgivende temperatur under $+10^{\circ}\text{C}$, fortrinsvis $+20$ til $+40^{\circ}\text{C}$. Hvis en uopløselig hydrogel skal fremstilles, tilsættes der fortrinsvis en lille mængde af et tværbindende middel til monomerblandingen. Den fremstillede gel, der består af polyakrylnitril, der er plastificeret med en vandig zinkchloridopløsning, ophedes derefter i et lukket rum til temperaturer fra omkring 50 til omkring 150°C , idet hydrolyseringstiden afhænger af temperaturen og af den

ønskede hydrolyseringsgrad. Indtil 130°C kan opvarmningen udføres ved atomsfærisk tryk, ved endnu højere temperaturer er et forøget tryk nødvendigt for at undgå kogning af vand i gelen. Den delvist hydrolyserede polymer vaskes derefter således, at zinkchlorid og andre salte fjernes, som nævnt ovenfor, i fortyndede opløsninger af midler, der er egnede til at danne uopløselige forbindelser med zink. Egnede midler er karbonater eller hydrokarbonater af alkalimetaller, fosfater, kromater, bikromater, krom, bikrom, fosfor og polyfosforsyre samt de respektive salte af alkalimetaller eller ammonium, endvidere hydroxider af alkalimetaller, ammonium eller tertiære ammoniumbaser, chelatdannende forbindelser, såsom 8-hydroxykinoliner. Det bundfald, der således dannes, isoleres derefter og omdannes igen til zinkchlorid, idet den respektive anion i reagenten genvindes til yderligere anvendelse.

- 15 Kvældningskapaciteten af den fremstillede hydrogel kan på forskellig måde enten forøges eller nedsættes. Da hydrogelen tillader brug af yderligere reagenter, er det muligt at fuldføre den sure eller termiske hydrolyse til den ønskede grad ved at bruge en efterfølgende behandling med mere eller mindre opløste alkaliske forbindelser. En sådan behandling ville normalt være umulig uden forudgående syrehydrolyse, fordi den primære gel, nemlig med zinkchlorid plastificeret polyakrylonitril, ville blive irreversibel koaguleret ved den alkaliske forbindelse, og hydrolysen ville skride gradvist og langsomt frem fra overfladen ind til det indre, så at hydrolyseringsgraden ville blive meget højere i de ydre lag end ved midten af polymerlegemet. Hvis polymeren imidlertid i forvejen er termisk hydrolyseret ved hjælp af zinkchloridopløsning, der har været jævnt fordelt gennem polymeren, vil diffusion af den alkaliske reagens i det indre ske let og hurtigt, så at forskellen i grad af hydrolyse i de forskellige lag er så lille, at der kan ses bort fra den.

- 35 Den alkaliske forbindelse, fortrinsvis en opløst forbindelse, hydrolyserer først en del af de ved den termiske hydrolyse dannede amidgrupper og alle imidgrupperne, hvis de findes (idet de i så fald er dannet, sammen med karboxylgrupper ved den foregående partielle sure hydrolyse, ved lave eller forhøjede temperaturer), og kun så meget mere langsomt også nogle nitrilgrupper. Ved en egnet koncentration af forbindelsen, passende temperatur og varighed af alkalisk hydrolyse bliver hydrogelen stabiliseret, idet alle amidgrupper, der ikke er blokeret af hydrogenbindinger med omgivende karboxylgrupper, elimineres og omdannes til karboxylgrupper. Stabiliserede amidgrupper bliver uforandrede.

Lignende resultater kan opnås ved behandling med hyponitridsyre, der reagerer med amidgruppen under frigørelse af nitrogen og omdanner dem til karboxylgrupper. Her er amidgrupper, der ikke ligger op til karboxylgrupper, mere reaktive, fordi de mangler hydrogenbindinger.

- 5 Kvældningskapaciteten kan, hvis ønsket, nedsættes ved behandling af hydrogelen med polyvalente kationer, f.eks. Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Co^{3+} , eller med monovalent sølv eller sølv- eller kobberkationer, der danner komplekse kationer med nitrilgrupper, der atter danner ioniske tværbindinger med karboxylgrupper, som det er omtalt i britisk patent nr. 1 193 904, eller med sulfongrupper, som det er omtalt i britisk patent nr. 1 295 717. Nedsat kvældningskapacitet er ledsaget af forøget elasticitetsmodul og forøget strækningsstyrke.

- 15 Som tværbindende middel kan der anvendes enhver forbindelse med mindst to polymeriserbare dobbeltbindinger i molekylet, og som er tilstrækkelig stabil ved betingelserne for partiel hydrolyse. Mange tværbindende midler kan bruges, fordi de er beskyttet mod hydrolyse ved sterisk hindring. Således har f.eks. divinylsulfon og overraskende også ætylenglykoldimetakrylater vist sig velegnede, forudsat, at betingelserne for partiel hydrolyse ikke er for vanskelige.
- 20 Tilsyneladende forbliver i det mindste en del af sådanne tværbindinger intakt under den partielle hydrolyse, så at der opnås en sparsomt tværbundet hydrogel.

- Den partielle hydrolyse kan fremskyndes, hvis polymerisationsblandingen har forhøjet aciditet i sammenligning med ikke-surgjorde zinkkloridopløsninger. Den frie syrekonzentration må ikke være for høj, idet polymerisationen ellers vil blive retarderet eller forhindret.

- Partiel hydrolyse af primære zinkklorid-plastificerede geler har vist sig særlig fordelagtig. Hydrolysehastigheden er lav ved lavere temperaturer, idet en betydelig grad af hydrolyse ved stuetemperatur kun opnås efter adskillige års forløb. Ved temperaturer over 100°C er hydrolysehastigheden tilstrækkelig stor, så at den ønskede hydrolyseringsgrad er opnået i løbet af nogle timer. Når hydrolysen udføres i nærværelse af vandige zinkkloridopløsninger ved en pH-værdi på omkring 2, er effekten i hovedsagen den samme ved temmelig lave koncentrationer af saltsyre. Således bliver dannelsen af karboxylgrupper i forhold til amidgrupper favoriseret. Sandsynligvis er hydrolysen effektueret ved hjælp af saltsyre, der frigøres i små mængder ved hydrolyse af zinkklorid ved forhøjede temperaturer.

- 40 Forsåvidt som for stærk fordampning af vand er forhindret, ved at der bruges kedler eller beholdere til den partielle hydrolyse, vil

denne sidste blive meget ensartet, fordi hydrolyseringsmidlet er jævnt fordelt i den kvældede polymer. Den samme effekt kan ikke opnås ved behandling af den primære gel med flydende syre. På den anden side kan en tilfredsstillende ensartethed og homogenitet opnås ved
5 behandling af den primære gel med stærke gasformige syrer, såsom hydrogenklorid- eller -bromidsyrer, idet gelen i tilstrækkelig tid holdes i en lukket beholder, så at syren bliver fordelt jævnt ved diffusion i gelen. Den efterfølgende ophedning sørger så for partiel hydrolyse, der kan udføres ved temperaturer under 100°C på
10 grund af den forøgede aciditet.

Saltsyre eller andre syrer kan uden vanskelighed tilsættes til viskose opløsninger af polyakrylnitriler i zinkkloridindeholdende saltopløsninger. Den partielle hydrolyse udføres da under omrøring for at undgå overhedning ved den ophedede væg af reaktoren.

15 Hydrolyseringsgraden kan følges med enten kemiske eller fysiske metoder. De kemiske metoder består i hovedsagen i en elementæranalyse, hovedsageligt ved bestemmelse af nitrogenindholdet, ved fastsættelse af indholdet af karboxylgrupper ved filtrering, idet der fortrinsvis bruges en lille analytisk kolonne, som ved bestemmelsen af udvekslingskapaciteten af kationombyttere. Fysisk kontrol består i hovedsagen af IR-kromatografi og i bestemmelse af kvældningskapacitet.
20 Navnlig den sidste metode er fordelagtig.

Højelastiske ikke-hydrolyserede geler, der indeholder 20-30% polyakrylnitriler eller copolymere af akrylnitriler med overvejende akrylnitrilkomponent, medens de resterende 70% består af koncentrerede vandige opløsninger af zinkklorid eller natriumthiocyanat eller kalciumthiocyanat, er kendt og er blevet foreslået til brug ved produktion af orienterede akrylfibre, bånd, rør og lignende genstande. Anvendelsen var imidlertid begrænset af det faktum, at hverken zinkioner eller andre ioner kunne udvaskes godt. Desuden har alle kendte copolymere, forsåvidt de indeholdt ionogene komponenter, såsom ætylensulfonidsyre eller dennes salte, og var fremstillet i opløsninger af uorganiske salte, indeholdt mere end 90% akrylnitril og har derfor kun været hydrofile til en bestemt grænse, så at de ikke kunne
30 inkluderes blandt hydrogelerne. Til fjernelse af zink fra gelagtige intermediære fibre har man foreslået vask i opløsninger af komplekser, d.v.s. i opløselige salte af ætylendiamintetraeddikesyre eller i opløsninger af kompleksdannende organiske syrer, såsom vinsyre eller citronsyre, eller i opløsninger af polyfosforsyrer. Dette har
35 hjulpet til at reducere zinkindholdet i fibre eller andre produkter, men har medført store omkostninger. Alligevel har ingen af de be-

40

skrevne metoder kunnet resultere i en fuldstændig fjernelse af zink.

Det har nu, som nævnt, vist sig at geler af delvist hydrolyserede polyakrylnitriler reagerer med opløsninger af karbonater, hydrokarbonater, fosfater, kromater og andre uorganiske salte, i hovedsagen alkali- eller ammoniumsalte, der danner uopløselige salte med Zn^{2+} ioner, på en sådan måde, at bundfald af det tilsvarende uopløselige salt dannes fuldstændigt eller overvejende i den omgivende opløsning, medens Zn^{2+} ioner i gelen i første række er substitueret af ioner af alkali- metaller eller af ammoniumioner. På den anden side indtræder anioner meget vanskeligere i gelen på grund af de anioner, der allerede findes, og som er bundne med copolymererne. I modsætning til polyakrylnitriler og copolymerer af akrylnitriler med hydrofobe monomere, såsom lavere alkylestre af akryl- og metakrylsyre, danner copolymerer fremstillet ifølge den foreliggende opfindelse ingen overfladefilm af koaguleret polymer, der ville forhindre eller langsommøre en yderligere diffusion af ioner. I stedet for gelen af Zn^{2+} saltet af den tilsvarende copolymer dannes der en ikke mindre elastisk og i vand stærkt kølende hydrogel af alkali- eller ammoniumsaltet af copolymeren samtidig med udvaskningen af zinkkloridet. Hvis overfladelaget af hydrogelen bliver grumset på grund af dannelsen af bundfald af et uopløseligt Zn^{2+} salt, kan uklarheden let fjernes ved at bruge et bad af hydrogenklorid, der er opløst, eller salpeter syre eller ved neddykning af hydrogelen i et bad af salte, der danner et uopløseligt salt med Zn^{2+} ioner. På denne måde kan der opnås fuldstændig klare, transparente hydrogeler, der i hovedsagen er fri for zink og andre metaller, der kan have en irriterende eller anden uheldig virkning i kontakt med levende væv eller slimhinde. I tilfælde af teknisk brug spiller en ringe uklarhed på grund af en meget lille mængde uopløseligt Zn^{2+} salt i de fleste tilfælde ingen rolle, så at en indskudt behandling med en opløselig mineralsyre kan undgås.

Polymerisationen eller copolymerisationen af akrylnitriler i vandige opløsninger af uorganiske salte, hvis hovedkomponent er dannet af zinkklorid, har i dette tilfælde mange fordele. For det første er en koncentreret vandig opløsning af zinkklorid et godt opløsningsmiddel både for akrylnitriler og for metakrylnitriler og for monomere, der er godt opløselige i vand, såsom metakrylsyre eller natriumætylsulfonat. Organiske opløsningsmidler, såsom dimethylformamid eller dimetylsulfoxid, er ikke velegnede til dette formål, fordi de ikke opløser alle hydrofile anioniske komponenter, f.eks. natriumætylsulfonat, godt og fører til en betydelig kædetransformation, der i høj grad reducerer polymerisationsgraden, og er let

antændelige eller giftige, og deres genvinding er forholdsvis vanskelig. Uorganiske salte giver på den anden side kun en forsvindende lille kædetransformation ved den radikale copolymerisation og har desuden den fordel, at der i de fleste tilfælde ikke kan iagttages nogen inhibering ved molekulær oxygen, selv om copolymerisationen ikke udføres under en inert gas. Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse fremskaffer en gunstig fuldstændig genvinding af opløsningsmidlet i form af et uopløseligt salt, d.v.s. zink i første række som hovedkomponent, og næsten ingen zink går over i affaldsvandet. På denne måde undgås det mest vanskelige problem med spildevandets forurening, og samtidig muliggøres genvindingen af metallet med lille tab, f.eks. zink. Hvis der anvendes et modstrøms-system for vaskningen, når kun en lille mængde af det brugte salt til bundfald ind i spildevandet. Hvis der endvidere bruges et uskadeligt salt, såsom natriumhydrokarbonat, er forureningen af spildevandet forsvindende lille.

De salte, der bruges til bundfældningen, kan vælges på en sådan måde, at de giver zink i form af et hvidt eller farvet pigment eller råmateriale til at bruge ved pigmentfremstillingen. Dette forøger atter processens økonomi.

Copolymerisation i en fortyndet opløsning er fordelagtig, fordi der dannes mere regulære strukturer. Dette er i første række af betydning ved tværbundne copolymere. Hvis den tværbindende polymerisation udføres i en ikke fortyndet blanding, vil den efterfølgende kvældning føre til en for stor påvirkning af tværbindingerne og således til en nedsættelse af styrken eller også til en dekomposition af hydrogelen. Desuden kan polymerisationsvarmen vanskeligt fjernes ved blokcopolymerisation, f.eks. i fraværelse af et opløsningsmiddel, der kan føre til bobledannelse, og svindet kan gennemsnitligt nå op til omtrent 20% af volumenet. Dette svind viser sig på en irregulær måde, i hovedsagen ved overfladesammentrykninger, og forårsager uønskede indre spændinger. I tilfælde af polymerisation i fortyndede opløsninger bliver de ovenfor nævnte uønskede virkninger reduceret til et minimum.

Fremgangsmåde til fremstilling af hydrogeler ifølge opfindelsen forklares nærmere ved hjælp af nedenstående udførelseseksempler:

E k s e m p e l 1

27 vægtdele akrylnitril opløstes i 73 vægtdele af en blanding af en koncentreret vandig opløsning af zink og kalciunklorid i et volumenforhold på 3:2.

- Blandingen blev afkølet, befriet for gasser ved brug af vakuum fra en vandpumpe, en redox initiator blev tilsat til opløsningen, og blandingen blev hældt i en glasform med en pladeafstand på 1 mm. Pladerne var 30 x 30 cm. Begyndelsen af polymerisationen blev iagttaget på basis af viskositeten af resten af opløsningen. Så snart viskositeten begyndte at sige mærkbart, blev glasformen anbragt i et køleskab ved $+25^{\circ}$ C. Indholdet af formen, der blev en smule uklar straks efter, at opløsningen var hældt ned i formen, blev klar under forløbet af polymerisationen. Efter to timers forløb blev formen fjernet fra køleskabet og anbragt i luft ved stuetemperatur i en time. Derefter blev formen anbragt i en større beholder, der blev sat i en tørreovn og ophedes til 125° C i to timer. Efter adskillelse blev en stærk, gummilignende elastisk, gulagtig, transparent folie udskåret i strimler på 3 x 9 cm i størrelse.
- De individuelle strimler blev befriet for zink- og calciumklorid ved neddykning i fortyndede vandige opløsninger af natriumhydrokarbonat, natriumkarbonat, kaliumkromat og ammoniumhydrogenfosfat med pH 7 til 11. Opløsningerne blev udskiftet, så længe der dannedes bundfald. Derefter blev strimlerne vasket i en 2% salttsyre og neddykket 24 timer i destilleret vand, der blev skiftet fire gange i løbet af den tid.
- Den således opnåede hydrogel var meget elastisk, ved gennemføring i natriumsalt under reaktion med svagt alkaliske opløsninger ganske klar og betydelig kvældbar i vand. En strimmel, der var befriet for zink- og calciumklorid i en opløsning af alkalisk kromat, var transparent og klart gul af farve.
- Når prøverne var i hydrogencyklussen, kunne de steriliseres ved kogning uden at ændres. Kogningen i natriumcyklussen førte til meget stor kvældning og til sidst til opløsning af prøverne. Sterilisering af den ikke-tværbundne copolymer af akrylnitril med akrylsyre (hvis enheder var dannet i tilgift ved en delvis hydrolyse ved ophedning af den originale gel) kunne derfor udføres i hydrogencyklussen. Copolymeren anbringes da i en steril fysiologisk opløsning eller en fortyndet opløsning af natriumhydrokarbonat, hvorefter den atter overføres til natriumcyklussen, kvælder frit og bliver fuldkommen transparent.

E k s e m p e l 2

- Fremgangsmåde i eksempel 1 blev gentaget med den forskel, at der bruges metakrylnitril i stedet for akrylnitril. Copolymeren af metakrylnitril med metakrylsyre, der fremstilledes på denne måde, var

kemisk lidt mere stabil end copolymeren fra eksempel 1, navnlig imod oxydationsmidler og vejrpåvirknin.

E k s e m p e l 3

40 volumendele akrylnitril blev opløst i 150 volumendele af en koncentreret zinkkloridopløsning ($d = 2,09$) og 105 volumendele koncentreret calciumkloridopløsning ($D = 1,42$). Opløsningen blev surgjort med 2 volumendele koncentreret saltsyre, hvorefter der tilsattes en redox polymerisationsinitiator, der bestod af 4 volumendele af en 10%'s kaliumpyrosulfitopløsning og 6 volumendele af en 10%'s ammoniumpersulfatopløsning. Opløsningen blev omrørt og kølet udvendigt med rindende vand.

Polymerisationen var fuldført i løbet af ca. 60 minutter. Den viskose opløsning, der blev dannet, blev omrørt i en lukket beholder, der var neddykket i et 98° C opvarmningsbad. Efter 12 timers ophedning blev opløsningen hældt i en tynd strøm i en kold 0,5%'s natriumhydrokarbonatopløsning i vand. Den kvældede fibrede masse blev adskilt fra den grumsede væske og vasket i en 1%'s saltsyre, hvorved den blev væsentlig mindre kvældet. Den vaskede polymer blev derefter opløst i våd dimetylsulfoxid (4 vægtdele vand til 6 dele dimetylsulfoxid), og fortyndingen af opløsningen skete med acetone. Opløsningen kunne bruges til forskellige formål, f.eks. som grundlag for fortyndede eller suspenderede pesticider, som hårspray, og til belægninger, der er fjernelige med alkaliske vandige opløsninger.

Copolymeren kan bundfældes påny ved at hælde opløsningen i ætanol eller i fortyndet mineralsyre. I form af natrium- eller kalium- eller ammonium- eller tertiære ammoniumsalte kan copolymeropløsninger i opløsningsblandinger, der indeholder vand, f.eks. bruges til beskyttelse af glas mod dugdannelse. Egenskaberne af polymerene, navnlig opløseligheden, er betydelig påvirket af graden af den partielle hydrolyse.

E k s e m p e l 4

Primær zinkklorid plastificeret gel blev fremstillet svarende til eksempel 1 i form af en 1 mm tyk membran. Membranen blev indsvøbt i en polytetrafluorætylenfolie og ophedet gradvist til 120° C i forskellige tidsperioder. Efter 2 - 4 timer var en prøve, der var behandlet med fortyndet natriumhydrokarbonatopløsning, lidt hydrolyseret, begrænset strækkelig, skindagtig og meget stærk. Efter 4 - 6

timers ophedning var prøver, der blev behandlet med opløst natriumhydrokarbonatopløsninger, i høj grad elastiske, og deres indhold af kvældende vand i fri tilstand nåede op til omkring 40 til 70%. En endnu længere varende ophedning resulterede i stærk kvældede hydrogeler, der efter 10 timers ophedning blev opløselige i vandige alkaliske opløsninger, f.eks. i en 1% 's natriumhydroxydopløsning.

Kvældningskapaciteten kunne reduceres med 10 - 50% ved behandling af de kvældede hydrogeler med fortyndet natriumkromat- eller kromkloridopløsninger, idet strækstyrken samtidig blev forøget. Krombehandlede hydrogeler er lidt grønne eller brunlige. Aluminiumbehandlede geler er uden farve, jern^{III}behandlede geler er gullige eller brunlige.

Opløseligheden i vandige alkaliske opløsninger stiger temmelig brat efter en vis ophedningstid, idet hydrolysen bliver autokatalytisk accelereret af de allerede dannede karboxylgrupper. Det kunne fastslås i visse tilfælde, at hydrogelen efter 9 timers ophedning kun kvældede moderat i vand, medens den efter 9 timer og 30 minutters ophedning kvælder betydeligt og efter 10 timers ophedning bliver opløselig i alkali.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåde til fremstilling af hydrogeler, kendet ved, at man først på kendt måde polymeriserer monomert materiale, der overvejende består af akrylnitril eller metakrylnitril, i en vandig opløsning af salte, som i hovedsagen udgøres af zinkklorid, idet de monomere udgør 15 - 35 vægtprocent af opløsningen af monomere og salte i vand, og derefter delvist hydrolyserer det frembragte polymere materiale ved forøgelse af temperaturen eller af aciditeten eller begge dele, hvorefter den fremstillede kvældede eller opløste copolymer koaguleres og behandles så længe med fortyndede vandige opløsninger af elektrolyter, der danner uopløselige zinkforbindelser, at i det væsentlige alle zinkioner fjernes fra gelen.

Fremdragne publikationer:

Franske patenter nr. 1283742, 1285695
USA patenter nr. 2648647, 2980635.