



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGGNINGSSKRIFT 65268

C (45) Patentti julkaisu 10 04 1934
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 F 2/50, C 02 F 1/56
// C 08 F 220/56, 220/06

(21) Patentihakemus — Patentansöknin 791814

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 06.06.79

(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 06.06.79

(41) Tullit julkiseksi — Blivit offentlig 10.12.79

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.12.83

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 09.06.78

Ranska-Frankrike(FR) 7817857

(71) Rhône-Poulenc Industries, 22, avenue Montaigne, 75 Paris 8ème,
Ranska-Frankrike(FR)

(72) Jean Boutin, Mions, Jean Néel, Lyon, Ranska-Frankrike(FR)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä orgaanisten polymeerien valmistamiseksi ultraviolettisäteilyttämällä monomeerien vesiliuosta - Förfarande för framställning av organiska polymerer genom ultraviolettbestrålning av en vattenlösning av monomerer

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää etenkin höytelöimisaineina käyttökelpoisten orgaanisten polymeerien valmistamiseksi altistamalla ultraviolettisäteilylle yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttämättömän monomeerin vesiliuos ohuen, säteilytyslähteen alle sijoitetulle liikkuvalla alustalle kerrostetun kerroksen muodossa, joka monomeeri on akryyliamidi, metakryyliamidi, akryyli- tai metakryylihapo tai niiden suola tai esteri, kvaternisoitu aminoalkylimetakrylaatti tai -akrylaatti, joiden kvaternisoidussa aminoalkyylisosassa on 4-16 hiiliatomia.

Vanhastaan on tunnettua valmistaa höytelöimisaineita fotopolymerisoimalla akryylimonomeerejä, varsinkin akryyliamidia, metakryyliamidia, akryyli- tai metakryylihapo, mahdollisesti suoloinaan, ja ammoniumsuoloja, jotka ova dialkyyli-aminoalkyylili-(met)akrylaattien johdoksia.

Orgaanisilta höytelöimisaineilta vaaditaan tavallisesti, että niiden on oltava veteen liukoisia, että niiden molekyylipaino on suuri (ja niin ollen niiden luontainen viskositeet-

ti korkea), että ne liukenevat nopeasti veteen ja että niistä ei jää liukenematonta jäännöstä kun niitä liuotetaan veteen.

Näiden orgaanisten höytelöimisaineiden valmistusmenetelmän tasolla pyritään siihen, että polymerisaatio tapahtuu käyttäen niin väkeviä liuoksia kuin mahdollista (laitteiston tuotantokyvyn suurentamiseksi), mutta fotopolymerisaation aikana vapautunut lämpö pyritään mahdollisimman hyvin poistamaan, polymerisaatiolämpötilan pysyttämiseksi niin alhaisena kuin mahdollista molekyylipainon pienenemisen ja veteenliukenemattomien jakeiden mahdollisen muodostumisen välttämiseksi; lisäksi pyritään siihen, että polymerisaatio olisi niin pitkälle viety kuin mahdollista, jotta jäännösmonomeerien määrä höytelöimisaineessa olisi mahdollisimman pieni.

Keksinnön mukainen menetelmä kuuluu siis tarkemmin sanottuna ryhmään, joka käsittää menetelmät orgaanisten höytelöimisaineiden valmistamiseksi fotopolymerisoimalla monomeereja, alunperin vesiliuoksessa, joka on saatettu ohuen kerroksen muotoon, joka on kerrostettu alustalle, joka mieluummin on liikkuva.

Suoritettaessa monomeerin vesiliuoksen fotopolymerisaatiota tällä tavoin tämän liuoksen viskositeetin todetaan progressiivisesti nousevan; juokseva liuos tulee yhä viskoosimmaksi ja muuttuu sitten geeliksi, ja sitten kerrokseksi, jonka konsistenssi on kumimainen, ja/tai, tietyissä tapauksissa, kovaksi kerrokseksi.

Niin kuin jo on mainittu, pyritään erityisesti höytelöiviin, veteen liukoisiin polymeereihin, jotka eivät sisällä liukenevattomia rakeita. Valitettavasti jo toimintatavoillakin on taipumus suosia veteen liukenemattomien jakeiden syntymistä. Toimintatavoista, joilla on tämä taipumus, voidaan mainita seuraavat:

- säteilytyksen keston ja/tai voimakkuuden suurentaminen jäännösmonomeerien pitoisuuden pienentämiseksi höytelöimisaineessa,
- fotopolymerisaation nopeuttaminen mitä erilaisemmin tavoin,
- säteilylle altistettavien vesiliuosten väkevyyden suurentaminen,
- toimintaolosuhteet, jotka suosivat suurimolekyylisten polymeerien (so. joiden luontainen viskositeetti on korkea) saamista,

- lämpöteholtaan suurten UV-säteilytyslamppujen (varsinkin suurpaine-elohopealamppujen) käyttö,
- fotopolymerisaatioliuoksen pH:n alentaminen, erityisesti pH:n tahaton aleneminen.

Näyttää lisäksi siltä, että liukenemattomilla jakeilla, silloin kun niitä on, ei kaikilla ole samaa ulkonäköä tai samaa luonnetta. Eräillä niistä on höytälömainen tai hyytelömainen ulkonäkö. Toisilla on lehteilevä, usein kaareva ulkonäkö, josta käytetään nimeä "sipulinkuori".

Vihdoin jopa siinä tapauksessa, että menetelmä määritellään pysyväksi tuottamaan täydellisesti veteen liukoisia polymeereja silloin kun kyseinen menetelmä suoritetaan teollisessa mittakaavassa, saattaa käydä niin, että toimintaolosuhteiden pienet (tahattomat) modifikaatiot silloin tällöin johtavat liukenemattomien tai vaikeammin veteen liukoisten jakeiden syntymiseen.

Eräänä keksinnön päämääränä on saada aikaan entistä parempi menetelmä höytelöivien polymeerien valmistamiseksi fotopolymerisaatiolla ohuena kerroksena.

Toisena keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä höytelöivien polymeerien valmistamiseksi, jotka sisältävät niin vähän liukenemattomia jakeita kuin mahdollista, varsinkin liukenemattomia jakeita, jotka ovat syntyneet valmistusolosuhteiden tahattomien ja/tai odottamattomien modifikaatioiden johdosta.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä höytelöivien polymeerien valmistamiseksi, jolla on entistä suurempi joustavuus, so. jolla voidaan päästä höytelöimisaineisiin, joista veteenliukenemattomat jakeet puuttuvat, laajalla toimintaolosuhteiden vaihtelualueella.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on välttää "sipulinkuori"-tyyppisten liukenemattomien jakeiden muodostuminen.

Nyt on osoittautunut, että nämä päämäärät voidaan saavuttaa keksinnön mukaisella menetelmällä, jolle on tunnusomaista, että fotopolymerisaatioliuoksen yläpuolella oleva atmosfääri pysytetään kosteana säteilytyksen koko kestoaja, siihen luettuna se hetki, jolloin vesiliuos polymerisaation vaikutuksesta muuttuu kiinteään tilaan (kiinteällä tilalla tarkoitetaan tavalliseen tapaan tilaa, joka ei ole nestemäinen

eikä edes viskoosi).

Kostealla atmosfäärillä tarkoitetaan atmosfääriä, joka sisältää sellaisen suhteellisen määrän vettä, että huoneenlämpötilaan (23°C) muutettuna tämä vesipitoisuus on yli 50 %, mieluummin yli 80 % vesihöyryn kylästyspitoisuudesta huoneen eli 23°C lämpötilassa. Tietenkin tämä vesipitoisuus on toisaalta pienempi tai yhtä suuri kuin vesihöyryn kylästyspitoisuus siinä todellisessa lämpötilassa, joka vallitsee fotopolymerisaatioliuoksen yläpuolella.

Tämä atmosfääri voi olla luonteeltaan mikä tahansa. Yleensä on kyseessä joko ilma tai inertti kaasu silloin, kun pyritään välttämään hapen läsnäoloa. Inertteinä kaasuina (polymerisaatioon nähden) voidaan mainita pääasiassa typpi ja argon. Hapeton ilmakehä (joka sisältää esimerkiksi alle 5 tilavuus-% ja mieluummin alle 0,5 tilavuus-% happea) on usein toivottava, mutta voidaan toimia myös hapen läsnäollessa, varsinkin jos käytetään sopivia apuaineita, tai säteilytyksen loppuvaiheessa, jolloin jäännösmonomeerin pitoisuus on pieni.

Kätevä keino saada aikaan edellä määritelty kostea atmosfääri on saattaa kaasuvirta kiertämään (huuhtelemaan) nestemäistä tai kiinteätä fotopolymerisaatioliuosta sen yläpuolelta, joka kaasuvirta on etukäteen kuplitettu nestemäisen vesipitoisen seoksen läpi, joka mieluummin koostuu vedestä. Sen vesipitoisen nesteen lämpötila, jossa kuplittaminen tapahtuu, voi luonnollisesti vaihdella laajalla alueella, mutta yksinkertaisinta on valita sen huoneen tavallinen lämpötila, jossa keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan, jolloin vältetään kokonaan erityinen lämmittäminen tai jäähdyttäminen. Tietenkin sen vesipitoisen nesteen lämpötilaa, jossa kuplittaminen tapahtuu, voidaan modifioida kulloinkin toivotun kosteusasteen funktiona.

Erään ensisijaisen sovellutusmuodon mukaan fotopolymerisaatioliuoksen yläpuolella olevan kostean ilmakehän huuhtelunopeus on suurempi kuin 0,1 m/sek ja edullisemmin suurempi kuin 1 m/sek.

Säteilytyssäteilyn aallonpituus on yleensä 150 ja 500 nm välillä (UV-säteilyä), mieluummin 300 ja 450 nm välillä.

Keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan edullisesti jatkuvatoimisesti, niin että monomeerien vesiliuos kerrostetaan liikkuvalla alustalle jatkuvasti.

Aluksi käytetty monomeeriseos sisältää mieluummin jotakin fotopolymerisaation alkuunpanoainetta ja mahdollisesti jotakin fotopolymerisaation apuainetta.

Käytetyt olefiinisesti tyydyttämättömät monomeerit ovat vähintään 50 paino-%:sesti, mieluummin vähintään 80 paino-%:sesti akryylimonomeerejä.

Monomeereja voidaan käyttää erikseen tai seoksena, jolloin saadaan homopolymeerisia tai kopolymeerisia höytelöimisaineita, ja näiden monomeerien laji ja suhteellinen määrä valitaan tietenkin niin, että saadaan veteenliukoisia polymeereja.

Ensisijaisia monomeereja ovat akryyliamidi, akryylihapo ja sen alkalisuolat sekä kvaternisoidut (kloridi- tai sulfaattimuotoiset) dialkyyli-aminoalkyylimetakrylaatit.

Fotopolymerisaatiolle altistetun monomeeri-vesiliuoksen väkevyys on yleensä 30 ja 90 paino-%:n välillä.

Akryyliamidin ja akrylaattien tapauksessa väkevyys on yleensä 30 ja 70 paino-%:n ja mieluummin 40 ja 60 %:n välillä.

Kvaternoitujen ammoniumsuolojen, varsinkin aminoalkyylimetakrylaattien tapauksessa väkevyys on yleensä 40 ja 90 paino-%:n, mieluummin 70 ja 88 %:n välillä.

Kvaternoitujen aminoalkyylimetakrylaattisuoloihin liittyvän akryyliamidin tapauksessa monomeeri-vesiliuoksen väkevyys on yleensä 40 ja 70 paino-%:n, mieluummin 45 ja 65 %:n välillä.

Fotopolymerisaation alkuunpanoaineet, joita myös nimitetään fotoinitiaattoreiksi, ovat sinänsä tunnettua tyyppiä. Niistä voidaan mainita varsinkin diasetyyli, dibentsoyyli, bentsofenoni, bentsoiini ja sen alkoyylieetterit, varsinkin sen metyyli-, etyyli-, propyyli- ja isopropyyli-eetterit. Fotoinitiaattorin pitoisuus fotopolymerisaatiolle altistettavassa alkuperäisessä monomeeriliuoksessa on yleensä 0,005 ja 1 paino-%:n, mieluummin 0,01 ja 0,5 %:n välillä monomeerimäärästä. Voidaan myös käyttää antrakininisia fotopolymerisaation apuaineita niin kuin ranskalaisessa patenttijulkaisussa FR 2 327 258 on selitetty.

Se liikkuva alusta, jolle fotopolymerisoitavan monomeerin vesiliuos kerrostetaan, koostuu yleensä päättömistä nauhasta tai tietyissä tapauksissa useista perättäisistä päättömistä nauhoista (jolloin toinen nauha alkaa vasta fotopolymerisoitavan liuoksen jähmettymisen jälkeen). Fotopolymerisoitavan vesiliuoskerroksen paksuus on yleensä 2 ja 20 mm:n, mieluummin 3 ja 8 mm:n välillä. Liikkuva alusta on mieluummin vettähylkivä alusta; alustaksi sopivana aineena voidaan mainita polyperfluoro-olefiinit (homo- tai kopolymerit), ja vettä hylkivällä muovikalvolla kuten esimerkiksi polyesterikalvolla päällystetyt tai päällystämättömät metallit.

Fotopolymerisaation kehittämän lämmön poistamiseksi on tavallista jäähdyttää liikkuvaa fotopolymerisaatioalustaa. Tämä jäähdytys käy kätevästi liikkuvan alustan alapinnalta, mieluummin kylmällä vedellä kastelemalla. Polymerisaatioliuoksen lämpötila pysytetään noin 70°C:n, mieluummin 60°C:n alapuolella. Voidaan kuitenkin jättää jäähdytys suorittamattakin varsinkin silloin kun suuri osa monomeereistä on jo polymerisoitunut, esimerkiksi silloin kun jäännöspolymeripitoisuus on alle 10 %, mieluummin alle 2 % (painon mukaan fotopolymerisoitavasta massasta).

Fotopolymerisoitavien monomeerien vesiliuosten pH on yleensä 4 ja 13 välillä. Tarkempi pH-arvo riippuu monista tekijöistä, varsinkin kulloinkin käytetyistä monomeereistä ja siitä molekyyli-painosta, johon pyritään, sekä myös monomeereille ominaisista epäpuhtauksista. Yleensä pH:n suurentamisella on taipumus estää suurempien molekyyli-ketjujen ristisidontaa (joka ristisidonta synnyttää liukenemattomia jakeita), mutta liian korkea pH ei ole toivottavaa varsinkaan silloin kun monomeerit ovat herkkiä saippuoitumaan.

Sen mukaan mitä edellä on sanottu, keksintö käsittää sen, että fotopolymeerisaatiolle altistetaan olefiinisesti tyydyttämättömien monomeerien vesiliuos niissä olosuhteissa, jotka on määritelty. On kuitenkin tietenkin selvää, että fotopolymeerisoitava liuos on vesiliuoksena, jonka luonne ja väkevyydet ovat edellä mainitut, ainoastaan alussa: sen sijaan, sikäli kun polymeerisaatio edistyy, fotopolymeerisaatioseos tulee yhtä viskoosimmaksi kunnes se tulee jähmeäksi, ja sen yläpuolisen ilmakehän on koko ajan oltava niin kostea kuin edellä on määritelty.

Itse fotopolymeerisaatio voidaan suorittaa yhdessä tai useammassa vaiheessa; UV-säteilytystä voidaan jatkaa kunnes jäännösmonomeerien pitoisuus on saavuttanut toivotun arvon. Säteililytyksen lopulla voidaan, niin kuin jo on mainittu, säteilyttää esimerkiksi jäähdyttämättä liikkuvaa kannatusnauhaa ja hapen läsnäollessa.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä ja osoittavat, miten sitä voidaan käyttää.

Esimerkki 1

Liutusaltaassa valmistetaan seuraava liuos:

- 68,7 kg demineralisoitua vettä
- 45,6 kg akryyliamidia
- 16,9 kg akryylihapoa, ja
- 18,8 kg 50 %:sta natronlipeän vesiliuosta

Tätä liuosta syötetään vaihekolonnin yläpäähän; samaan kolonniin johdetaan, kolonnin yläpäähän laimeata, 30 % natronliepäliuosta, jolla pH voidaan asettaa arvoon 13, keskelle kolonnia $88 \text{ cm}^3/\text{h}$ suuruisen virtaama liuosta, jossa on 34 g/l bentsoiinin isopropyylieetteriä akryylihapossa, ja kolonnin alapäähän niin suuri typpivirtaama, että se riittää pysyttämään liuenneen hapen pitoisuuden kolonnin alapäästä lähtevässä nesteessä pienempänä tai yhtä suurena kuin 0,15 mg happea liuoksen litraa kohti.

Monomeerin vesiliuos, josta ilma on poistettu, virtaa jatkuvasti 31 l/h suuruisin virtaamin 48 cm levyiselle, ruostumatonta terästä olevalle nauhalle, jossa on kaksi samanlaista sivureunaa sivuttaisen virtauksen estämiseksi. Lisäksi nauha on lievästi kalteva kulkusuuntaansa päin liuoksen taaksepäin virtaamisen estämiseksi. Nauhan

yläpuolinen kaasuatmosfääri on rajoitettu lasilaatoilla (korkeus 3 cm) ja se koostuu typpivirrasta ($2 \text{ m}^3/\text{h}$), joka on kostutettu kuplittamalla huoneenlämpötilassa pesupullossa, joka sisältää 3 litraa vettä. Metallinauha kulkee nopeudella noin $24 \text{ cm}/\text{min}$. Tässä nopeudessa monomeeriliuoksen kerroksen paksuus on noin $4,5 \text{ mm}$. Nauhaa, jota alisivultaan jäähdytetään 15°C lämpöisellä vedellä, säteilytetään $3,6 \text{ m}$ pituudelta 8:lla suurpaine-elohopeahöyrylampulla, joiden kunkin sähköteho on 2000 wattia (merkki Philips HTQ 7). Nämä kahdeksan lampua on asetettu nauhan kulkusuuntaisiksi, 10 cm nauhan yläpuolella.

15 minuutin säteilytyksen jälkeen saadaan plastinen kalvo, joka irtoa nauhasta yksinkertaisesti vetämällä.

Kalvo pienennetään sitten kappaleiksi hakkurissa, kuivatetaan 15 min noin 85°C :ssa ja jauhetaan sitten jauheeksi. Polymeerin ominaisuudet määritetään joko sen ollessa jauheena tai kappaleina.

Valmistetaan $5 \text{ g}/\text{l}$ sisältävä liuos demineralisoituun veteen hämmäntämällä hitaasti magneettisella hämmentimellä huoneen lämpötilassa (noin 20°C).

Liukenemattomien jakeiden läsnäolo tutkitaan suodattamalla näin valmistettu liuos lasisintterisuodattimella, jonka huokosten läpimitta on 90 ja $150 \mu\text{m}$ välillä. Ei mitään kerrostumaa todeta.

Tästä samasta liuoksesta ja toisesta liuoksesta, joka lisäksi sisältää $50 \text{ g}/\text{l}$ NaCl , mitataan Brookfield-viskositeetti 20°C :ssa ja $10 \text{ kierr}/\text{min}$ kierrosluvulla, käyttäen astioita ja malleja n:o 1 tai 3 liuoksen viskositeetista riippuen.

Lopullisesta jauheesta saatiin seuraavat tulokset:

- Brookfield viskositeetti - vesiliuos	3000 cP
- suolavesiliuos	200 cP
- luontainen viskositeetti	14 dl/g

Jäännösmonomeeria (akryyliamidia): $0,4 \%$ (kuivasta polymeeristä).

Esimerkki 2

15 min säteilytyksen jälkeen esimerkissä 1 saatu plastinen kalvo irrotettiin polymerisaatioalustasta (liikkuvasta nauhasta) ja siirrettiin toiselle metalliselle liikkuvalla alustalle (paahto), joka kulkee 24 cm/min nopeudella. Tätä alustaa, jota ei jäähdytetä, jälkisäteilytettiin lasivarjostimen alla pienpaine-elohopealampuilla (merkki Philips TLAK 40 w/05), jotka oli sijoitettu poikittain alustan kulkusuuntaan nähden. Yhteensä 96 lamppua oli sijoitettu 14,5 m:n pituudelle. Koko jälkisäteilytyslaitteisto oli suljettu tilaan, jota huuhdeltiin kostealla ilmapirralla, joka oli kuplitettu veden läpi niin kuin typpi esimerkissä 1.

Sitten kalvo (samoin kuin esimerkissä 1) pienennettiin, kuivatettiin, jauhettiin ja analysoitiin. Saatiin jauhe, jonka ominaisuudet olivat samat kuin esimerkissä 1, paitsi että jäännösmonomeeripitoisuus oli alle 0,05 %.

Koe 1

Esimerkissä 1 saatu polymeeri pannaan seuraavaan liukenemiskokeeseen:

Kahden litran lasipurkissa valmistetaan litra 5 g/l sisältävää liuosta veteen, josta on poistettu kivennäiset sekoittamalla sitä hitaasti 60 minuuttia magneettisella sekoittajalla ympäristön lämpötilassa (20°C). Tämän ajan kuluttua käännetään lasipurkki ympäri. Lasin seinämässä ei näy yhtään liukenemattonta jakeita eikä nesteessä "sipulin kuoria".

Sitten ryhdytään suodattamaan liuosta 160 mm Hg:n suuruisessa, vesi-imupumpun avulla aikaansaadussa alipaineessa kartiosylinterimäisellä pyrex-suppilolla, joka on varustettu suodattavalla levyllä, huokoisuus nro 1 ja merkkiä Prolabo, viite 0972461, huokosten halkaisija on välillä 90 ja 150 μm (suppilon kapasiteetti: 450 ml; suodattavan levyn halkaisija 90 mm; levyn yläpuolinen korkeus: 85 mm). Kronometrillä nähdään nesteliträn suodatusaika; se on 3 m 10 s. Levyllä ei ole mitään liukenemattomia jakeita.

Vertailun vuoksi on samaan liukenemiskokeeseen pantu samalla tavalla valmistettu polymeeri kuin esimerkissä 1 mutta sillä erotuksella, että vesi tulee pesupullosta, johon tulee typpi-virta.

60 minuutin liotuksen kuluttua käännetään purkki ylösalaisin. Lasiseinällä ei nähdä mitään liukenemattomia jakeita. Sitä vastoin nähdään nesteessä läpinäkyviä sisäänpäin käyristyneitä "sipulin kuoren" muotoisia jakeita.

Sitten edetään liuoksen suodatukseen kuten edellä on esitetty. Suodatusaika on 12 m 35 s. Suodatuslevyllä ei ole mitattavaa määrää liukenemattomia jakeita.

Koe 2

Esimerkissä 2 saatu polymeeri pannaan samaan liukenemis-
kokeeseen.

60 minuutin liuotusajan kuluttua käännetään purkki ympäri.
Laseinämällä ei nähdä liukenemattomia jakeita eikä nesteessä
läpinäkyviä sisäänpäin käyristyneitä jakeita. Edetään suoda-
tukseen. Suodatusaika on 3 m 20 s.

Vertailun vuoksi pantiin samaan liukenemiskokeeseen esimerkin
2 tavalla saatu polymeeri, mutta sillä erotuksella, että
ensimmäiselle alustalle säteilyttämisen ja toiselle alustalle
säteilyttämisen aikana seinämää huuhdellaan tyvellä, jota ei
ole sekoitettu veteen.

Kun jauhetta on liotettu 60 minuutin ajan käännetään purkki
ympäri. Laseinämällä ei nähdä liukenemattomia jakeita. Sitä
vastoin nähdään nesteessä läpinäkyviä sisäänpäin käyristyneitä
jakeita, joita nimitetään "sipulin kuoriksi" ja huomattavam-
massa määrin kuin kokeen 1 vertailukokeessa.

Edetään suodatukseen kuten kokeessa 1. Noin 17 minuutin kulut-
tua on pakko kaapia lastalla suodatinlevyä jäännösseoksen
kulun helpottamiseksi suodattimen huokosten läpi. Kokonais-
suodatusaika on 19 m 28 s. Suodattavalla levyllä ei ole mitat-
tavaa määrää liukenemattomia jakeita.

65268

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä orgaanisten polymeerien valmistamiseksi altistamalla ultraviolettisäteilylle yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttämättömän monomeerin vesiliuos ohuen, säteilytyslähteen alle sijoitetulle liikkuvalla alustalle kerrostetun kerroksen muodossa, joka monomeeri on akryyliamidi, metakryyliamidi, akryyli- tai metakryylihapo tai niiden suola tai esteri, kvaternisoitu aminoalkyyli- tai metakryyliamidi tai -akrylaatti, joiden kvaternisoidussa aminoalkyyliosassa on 4-16 hiiliatomia, t u n n e t t u siitä, että fotopolymerisaatioliuoksen yläpuolella oleva atmosfääri pysytetään kosteana säteilytyksen koko kestoaja, siihen luettuna se hetki, jolloin vesiliuos polymerisaation vaikutuksesta muuttuu kiinteään tilaan.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kostea atmosfääri sisältää vesihöyryä yli 50 %, mieluummin yli 80 % vesihöyryn kyllästyspitoisuudesta ympäristön lämpötilassa.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kostea atmosfääri saadaan aikaan saattamalla fotopolymerisaatioliuoksen yläpuolella kiertämään kaasuvirta, joka sitä ennen on kuplitettu veden läpi.
4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliuoksen pH on alunperin 4 ja 13 välillä, että säteilytyksen aallonpituus on 150 - 500 nm, mieluummin 300 - 400 nm ja että monomeerit ovat yli 50 paino-%:sesti kaikista käytetyistä monomeereista laskettuna, mieluummin yli 80 %:sesti, akryylimonomeereja.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ohuen kerroksen paksuus on 2 - 20 mm, mieluummin 3 - 8 mm.
6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fotopolymerisaation koko ajan tai osan siitä liikkuvaa alustaa jäähdytetään polymerisaatiosta johtuvan lämmön poistamiseksi ja että fotopolymerisaatioliuoksen yläpuolella olevan atmosfäärin happipitoisuus on alle 5 tilavuus-%, mieluummin alle 0,5 %.

65268

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäksi suoritetaan toinen säteilytysvaihe ilman jäähdytystä mutta edelleen kostean ilman läsnäollessa, silloin kun jäännösmonomeeripitoisuus on pieni.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen säteilytysvaihe suoritetaan silloin kun jäännösmonomeeripitoisuus on alle 10 %, mieluummin alle 2 %.

65268

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av organiska polymerer genom att utsätta en vattenlösning av en eller flera olefiniskt omättade monomerer för ultravioletstrålning, varvid vattenlösningen föreligger som ett tunnt skikt, som avlagrats på ett under bestrålningskällan placerat rörligt underlag, vilken monomer är akrylamid, metakrylamid, akryl- eller metakrylsyra eller ett salt eller en ester därav, en kvaterniserad aminoalkylmetakrylat eller -akrylat med 4-16 kolatomer i den kvaterniserade aminoalkyldelen, k ä n n e t e c k n a t av att atmosfären ovanom fotopolymerisationslösningen hålls fuktig under hela bestrålningens varaktighet medräknat det ögonblick då vattenlösningen under inverkan av polymerisationen övergår i fast tillstånd.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att den fuktiga atmosfären innehåller vattenånga, som är över 50 %, företrädesvis över 80 % av vattenångans mätningskoncentration vid omgivningens temperatur.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att den fuktiga atmosfären erhålles genom att ovanom fotopolymerisationslösningen låta cirkulera en gasström, som dessförinnan fått bubbla genom vatten.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t av att lösningens initial-pH är mellan 4 och 13, bestrålningens våglängd är 150-500 nm, företrädesvis 300-400 nm, och att monomererna till över 50 % av alla använda monomer, företrädesvis över 80 %, är akrylmonomerer.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att det tunna skiktets tjocklek är 2-20 mm, företrädesvis 3-8 mm.
6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t av att det rörliga underlaget under hela foto-

65268

polymerisationen eller under en del därav avkyles för avledande av den vid polymerisationen bildade värmen och att syrehalten i atmosfären ovanom fotopolymerisationslösningen är lägre än 5 volym-%, företrädesvis lägre än 0,5 %.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att man ytterligare utför ett andra bestrålningssteg utan avkylning men dock i närvaro av fuktig luft, i det fall att restmonomerhalten är låg.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t av att det andra bestrålningssteget utföres då restmonomerhalten är lägre än 10 %, företrädesvis lägre än 2 %.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 771162 (C 08 F 2/50).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 332 247 (C 08 f 1/18). Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 545 290 (C 08 F 2/50).