

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131755



(51) Int. Cl.²

C 08 F 114/06

C 08 F 2/18

C 08 F 8/40

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr.	2974/68
(22) Inngitt	29.07.68
(23) Løpedag	29.07.68
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	01.02.69
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	14.04.75
(30) Prioritet begjært fra:	31.07.67 USA, nr. 657.006

-
- (71)(73) STAUFFER CHEMICAL COMPANY, (a Corporation of Delaware),
299, Park Avenue, New York, N.Y. 10017, USA.
- (72) KRAFT, Paul, Yonkers, N.Y., USA.
- (74) Cand. mag. Johan H. Gørbitz.
- (54) Fremgangsmåte for fremstilling av
polyvinylkloridharpiks.

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av polyvinylkloridharpiks med nedsatt absorberingsevne og øket varmestabilitet og som er særlig egnet for anvendelse ved fremstilling av plastisol. Ved hjelp av oppfinnelsen tilveiebringes en ny metode til å redusere viskositeten i plastisol fremstilt fra polyvinylklorid, og til å forbedre varmestabiliteten i filmer som er oppnådd fra disse myknede plastisol. Mer spesielt vedrører den forhåndsbehandling av polyvinylklorid-latekser på en slik måte at det oppnås polymere partikler som ikke så hurtig absorberer myknere som de tidligere i industrien kjente PVC-polymerer, som ikke er behandlet på denne måte. Siden den mengde mykner, som absorberes av polymeren således er redusert, trengs det å tilsette mindre mykner til polymeren for å oppnå en plastisol med en gitt viskositet. Alternativt

vil det samme forhold mellom polymer og mykner, som hittil er vanlig, resultere i en mer flytende, bearbeidbar plastisol. En hovedfordel ved å anvende mindre mykner er selvsagt at deretter fremstilte myknede filmer kan inneholde mer polymer og således fremvise bedre strekkstyrke. Dessuten fremviser filmer som stammer fra plastisolene, som er behandlet i samsvar med oppfinnelsen, forhøyet termisk stabilitet på grunn av nærvær deri av fosfatester-halvdelen av det organiske fosfat-behandlingsmiddel.

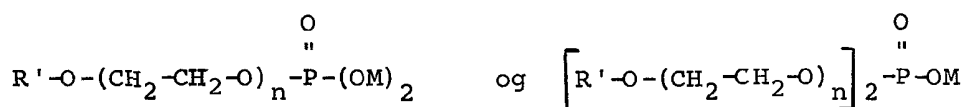
Uttrykket "plastisol" betegner en flytende suspensjon av en plast i en ikke-flyktig mykner. Denne mykner bør være et dårlig oppløsningsmiddel for plasten ved vanlig temperatur, men bør oppløse den ved forhøyede temperaturer for å danne en gel, hvor plasten og mykneren forblir fullstendig forenelige ved avkjøling. I praksis blir plastisolen formet, støpt, dyppet, ekstrudert osv. til den ønskede form, oppvarmet og så avkjølt for å fremstille den endelige gjenstand.

Polyvinylklorid-plastisol er spesielt nyttige ved fremstilling av dyppede og formede gjenstander, filmer og belegninger. Vektforholdet deri mellom polymer og mykner er vanligvis fra 50/50 til 65/35. En god plastisol for generelle formål må ha en viss fluiditet ved de omgivende temperaturer, og dens viskositet bør være innen området fra 1000 til 2500 centipoises ved 25°C for vanlige anvendelser. Plastisol blir mindre flytende, og stivheten i gjenstander som er fremstilt fra dem øker, eftersom polymermengden i plastisolen øker. Det er vanligvis ønskelig med så mye polymer som mulig uten at plastisolen blir for viskøs til å opparbeide.

Plastisol-typer av polyvinylklorid er fremstilt ved emulsjonspolymerisering. Etersom partikkelstørrelsen av det emulsjonspolymeriserte polyvinylklorid øker, øker også fluiditeten til plastisol som er fremstilt fra dette. En polymer som har en partikkeldiameter på mindre enn 0,4 mikron, gir således en plastisol med relativt høy viskositet (ca. 50.000 til 100.000 centipoises ved 25°C) i en 60/40 blanding av plast og di(2-etylheksyl)ftalat, mens en plast som har en partikkeldiameter på 0,8 mikron, gir en plastisol med lav viskositet (ca. 4.000 til 10.000 centipoises ved 25°C) i en lignende 60/40 blanding av plast og mykner. (Partikkeldiameterer er gjennomsnittsmålinger basert på partikkelflatene).

Den nye fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen omfatter å tilsette, når polymeriseringsreaksjonen nærmer seg fullføring, en liten mengde av ett eller flere overflateaktive midler av en ny klasse av relativt polare, vann-dispergerbare eller vann-oppløselige forbind-

elser, til en polyvinylhalogenid-lateks, å inngående blande tilsetningene inn i lateksen og så utvinne de polymere partikler fra det vandige system. Den behandlede polymer blir deretter benyttet ved fremstillingen av plastisolere som er karakterisert ved markert minsket viskositet. Den nye klasse av nyttige overflateaktive midler er organofosfater med de generelle formler



hvor R er hydrogen, metyl eller etyl, n er et helt tall fra 1 til 30, R' er alkyl eller alkyl-substituert fenyl hvor alkyl-gruppene inneholder 1 til 20 karbonatomer, og M er enten et ammonium eller metallkation. R' er fortrinnsvis en rettkjedet alkyl-gruppe eller en tertiær alkyl-substituert fenyl-gruppe hvor alkyl-gruppene har en total sum på 1 til 12 karbonatomer. Det er også foretrukket at M er et alkalimetall eller et jordalkalimetall. (Dersom M i den ovennevnte generelle formel for de nyttige salter ifølge oppfinnelsen har en valens på mer enn én, er der selvsagt en tilsvarende enkel forandring i anion-forholdet).

I henhold til foretrukne utførelser av oppfinnelsen, blir ett eller flere av organofosfatene av de spesifiserte formler tilsatt til en konvensjonelt fremstilt polyvinylklorid-lateks i mengdeforholdet som varierer fra omkring 0,05 til omkring 5 vektprosent, fortrinnsvis i området på tilnærmet 0,5 til 2 vektprosent, basert på det fullstendige polymerinnhold i lateksen. Det er nødvendig at tilsetningen foretas når polymeriseringen nærmer seg slutten. Med "nærmer seg slutten" skal her forstås det tidspunkt når trykkfallet finner sted under den normale polymerisering av vinylkloridmonomeren ved en suspensjons- eller emulsjonsprosess. Hvis tilsetningen foretas før dette trykkfall, vil emulgatoren påvirke polymeriseringen. Trykkfallet finner sted ved mellom ca. 65 og 85% omdannelse, vanligvis omtrentlig 75% omdannelse. Det foretrekkes således mekanisk røring av en eller annen type i tilstrekkelig tid til å oppnå en inngående blanding, og det er ønskelig med litt forhøyede temperaturer, f.eks. fra 25° til 100°C, for en hurtigere

131755

virkning av viskositets-senkerne på de polymere partikler i det vandige system. Fosfatsalt-behandlingsmidlet kan tilsettes som sådant eller i fortynnet form til en røre-reaktor. Det tilsettes fortrinnsvis i en vandig oppløsning med omkring 10 vektprosent konsentrasjon. Tilsetningshastigheten er fortrinnsvis sakte for å fordele reagenset jevnt og hindre sjokk i lateksen. Men disse spesielle senkere virker også til å forbedre den mekaniske stabiliteten til lateksen så fort de er dispergert deri.

En kritisk karakteristikk for de nyttige organofosfater er at de inneholder en eller flere av alkylenoksyd-enhetene som vist i de ovennevnte strukturformler, dvs. etylen-, propylen- eller butylen-enheter. Det er antatt at det er kombinasjonen av gjentakelsene av alkylenoksyd-enhetene bundet til fosfatesteren og de spesifiserte kationer, som er ansvarlig for den overraskende effekt disse materialer har til å gjøre polymerpartiklene så motstandsdyktige mot absorpsjon av myknere, og til å forhøye den termiske stabilitet i filmer som stammer fra disse.

Den nye metode er anvendbar for hvilke som helst PVC-latekser uten hensyn til de overflateaktive midler som er brukt ved fremstillingen av den (f.eks. natriumlaurylsulfat, 2-etylheksylsulfat), siden belegningen med disse polare organofosfater likevel gjør produktene motstandsdyktige mot absorpsjon av myknere. Partikkelstørrelsen er heller ikke kritisk for å oppnå hell ved denne nye behandling, men kan lett varieres av fagfolk i industrien. En partikkelstørrelse på omkring 0,4 til 1,0 μ vil resultere i den mest flytende plastisol. Den nye behandling er ved siden av latekser også effektive i andre væske-systemer som har de polymeriserte partikler dispergert i seg. Den forformete polymer i den ønskete spesielle form kan f.eks. være resuspendert i et vandig medium, og denne suspensjon kan så være brakt i forbindelse med den nyttige klasse av organofosfat-behandlingsmidler.

Foretrukne medlemmer av denne beslektede klasse organofosfater, på grunn av at de er relativt billige og tilgjengelige, er de vannoppløselige alkalimetall- og jordalkalimetall-salter av fosforsyre-esterne hvor R'-gruppene enten er rettkjedete alkylradikaler på omkring 1 til 12 karbonatomer eller tertiære alkyl-

substituerte fenylgrupper hvor alkylgruppene totalt inneholder 1 til 12 karbonatomer. Spesielt nyttige fosfater er natrium- og kalium-saltene, men ammonium-organofosfatene og de tilsvarende litium-, kalsium-, barium- og sink-saltene er også verdt spesiell omtale. Et antall av disse foretrukne viskositets-senkende midler er tilgjengelige under slike varenavn som "Gafac" (produkt fra General Aniline and Film), "Ultra-Phos" og "Emcol" (produkter fra Witco) og de overflateaktive midler "QS" (Rohm & Haas). Spesifikke formler for noen av disse er angitt nedenfor i tabell I i sammenligning med representative overflateaktive midler som tidligere er kjente i industrien, og som ikke er effektive ved fremgangsmåten ifølge denne oppfinnelse. De fleste av disse materialer leveres kommersielt som de frie syrer. For å omdanne dem til den nødvendige saltform er det bare nødvendig å nøytralisere med den ønskete base i samsvar med vanlig praksis i industrien.

Det fremgår lett fra tabell I at de nyttige midler må ha en gjentatt alkylenoksyd-enhet i deres oppbygning. Strukturformlene og kjedelengdebetegnelsene i denne tabell, og også i de følgende eksempler, er tilnærmete gjennomsnitt bestemt ved analyser.

TABELL I

Ineffektive midler

- (1) Blandinger av $(RO)_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{P} - ONa$ og $RO - \overset{\overset{O}{\parallel}}{P} - (ONa)_2$ hvor R er n-oktyl
- (2) (1) hvor R er 2-etylheksyl
- (3) (1) hvor R er decyl

131755

Effektive midler

- "Gafac RE 610" $\left[\text{C}_{8.5}\text{H}_{17} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{8.8} \right]_x - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - [\text{OH}]_{3-x}$
- "Gafac RE 510" Samme som RE 610 unntatt at $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ er mer enn 15
- "Ultra-Phos 11" $\left[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{3.25} \right]_x - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - [\text{OH}]_{3-x}$
- "Ultra-Phos 12" $\left[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{3.95} \right]_x - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - [\text{OH}]_{3-x}$
- "Ultra-Phos 21A" $\left[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1.6} \right]_x - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - [\text{OH}]_{3-x}$
- "Emcol CS-136" $\left[\text{C}_{8.7}\text{H}_{18.4} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{5.9} \right]_x - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - [\text{OH}]_{3-x}$
- "Emcol CS-141" $\left[\text{C}_9\text{H}_{19} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9.3} \right]_x - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - [\text{OH}]_{3-x}$
- Rohm & Haas
"QS-5" $\left[\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5 \right]_x - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - [\text{OH}]_{3-x}$
hvor R = 2,4,4-trimetyl-2-pentan
- Rohm & Haas
"QS-7" Samme som "QS-5" men $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8-$
- Rohm & Haas
"XQS-7" $\left[\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{3.5} \right]_x - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - [\text{OH}]_{3-x}$
hvor R = 2,4,4-trimetyl-2-pentan
- "Emcol PS-222" $\left[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2.5} \right]_x - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - [\text{OH}]_{3-x}$

(I hvert tilfelle representerer x de hele tall 1 og 2 og midlet er en blanding av begge forbindelser, d.v.s. hvor $x=1$ og hvor $x=2$).

Følgende eksempler er gitt for å illustrere oppfinnelsen.

Preparat A

De fleste kommersielt tilgjengelige overflateaktive midler fra denne klasse er væsker som er levert som 100% aktivt materiale. Som tidligere nevnt foretrekkes det å anvende dem som fortynnede, vandige oppløsninger, hensiktsmessig ved omkring 10% konsentrasjon, for å forhindre noen som helst "sjokk" i lateksen ved deres tilsetning. For dette formål ble følgende teknikk anvendt:

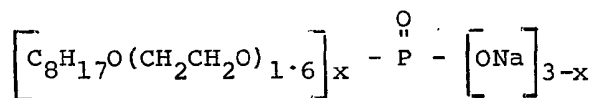
Ett hundre gram av det valgte behandlingsmiddel blir fylt i et beger, og etterfulgt av tilsetning av 900 gram deionisert vann. Blandingen blir så rørt i 5 minutter og tappet. Denne 10% oppløsning er nå klar for tilsetning til lateksen.

Preparat B

Vanlig polyvinylklorid-lateks blir fremstilt til å inneholde en partikkelstørrelse på omkring 0,4 til 0,9 μ ved den teknikk som f.eks. er beskrevet i britisk patent nr. 627.265, nemlig ved å polymerisere vinylklorid-emulsjon i nærvær av en liten mengde av en på forhånd fremstilt polyvinylklorid"frø"-lateks ved temperaturer fra 40° til 68°C i nærvær av en vanlig peroksygen-katalysator, d.v.s. hydrogenperoksyd. Emulgeringsmidlet for emulsjonspolymeriseringen er et ved vinylklorid-polymerisering vanlig anvendt anionisk overflateaktivt middel, d.v.s. en såpe av langkjedede fettsyrer.

Eksempel 1

Til lateksen fra preparat B blir det tilsatt en 10% oppløsning av "Ultra-Phos 21A" natriumsalt, med strukturformelen



Det blir tilsatt tilstrekkelig av 10%-oppløsningen til å tilveiebringe 1 vektprosent (tørrbasis) av reagenset basert på det totale polymer-innhold i lateksen. Tilsetningen blir utført etter trykkfallet og sakte under forsiktig omrøring i en tidsperiode på 5 til 10 minutter. Etter fullføringen av senkemiddel-tilsetningen, blir den behandlede polymer utvunnet ved forstøvningstørkning ved en inngående temperatur på 173,9°C og en utgående temperatur på 82°C. Polyvinylklorid-lateksen blir forstøvningstørket i en vanlig forstøvningstørker, slik som beskrevet i Perry's Chemical Engineers Handbook, tredje utgave, s.838-846, publisert av McGraw Hill, New York (1950), og så malt

i en vanlig malmølle (se Chemical Engineers Handbook, side 1116).

Eksempel II

Til en annen prøve av lateksen fra preparat B blir det tilsatt tilstrekkelig fortynnet oppløsning av kaliumsaltet av "Emcol CS 141", istedetfor natriumsaltet av "Ultra-Phos 21 A", for å tilveiebringe 1 vektprosent (törrbasis). Lateksen blir så behandlet som i eksempel I med hensyn til forstövningstörking og maling.

Eksempel III

Ved å følge fremgangsmåten fra eksemplene I og II, ble natriumsaltet av "Emcol CS 136" anvendt istedenfor av "Ultra-Phos 21 A" og "Emcol CS 141" salter.

Eksempel IV

A. Ved å følge fremgangsmåten fra eksempel I, ble en 10% oppløsning av natriumsaltet av "QS-5" anvendt til å behandle lateksen, og produktet ble så forstövningstörket og pulverisert.

B. Den frie syre-form av "QS-5" ble nöytralisert til pH 7 med ammonium-hydroksyd, og det resulterende ammoniumsalt ble anvendt med fremgangsmåten fra eksempel IV, istedetfor natriumsaltet. Resultatet ble vesentlig det samme polymere produkt.

Eksempel V

Den frie syre-form av "Gafac RE 510" ble nöytralisert med kalsiumhydroksyd. Det resulterende salt ble anvendt ved tre behandlinger av PVC-lateksen ved å følge fremgangsmåten fra eksempel I, men i et tilfelle å anvende tilstrekkelig salt-oppløsning til å tilveiebringe 2 vektprosent av PVC, i det annet tilfelle tilstrekkelig til å tilveiebringe 0,5 vektprosent, og i det tredje tilfelle 5,0 vektprosent. Alle tre polymer-produkter er karakterisert ved markert nedsatt evne til å absorbere myknere og ved öket termisk stabilitet.

Eksempel VI

Foreliggende oppfinnelse er fordelaktig ved fremstilling av polyvinylklorid-plastisoler sammen med forskjellige konvensjonelle myknere, f.eks. dialkylftalater som di(2-etylheksylftalat), trialkylfosfater som trioktylfosfat, triarylfosfater, trikresylfosfater,

dialkylsebacater som diheksylsebacat og dialkyladipater som dioktyladipat. Dette eksempel illustrerer fremstillingen av slike plastisol.

De polymere prøver fra eksemplene I til III ble blandet med 2-etylheksylftalat, også kjent som dioktylftalat (DOP-mykner), ved å anvende en Hobart-blander og et forhold på 100 vektdeler polymer til 60 vektdeler mykner. Viskositetsverdiene i plastisolen ble målt med et Brookfield viskosimeter, modell RVF, ved å anvende en # 6 spindel ved 2 og 20 OPM.

Viskositeten i plastisolen fremstilt fra polymeren i eksempel 1, som inneholdt 1% "Ultra-Phos 21A", er vist i tabell II i sammenligning med en plastisol som er fremstilt fra polymer behandlet med et kommersielt behandlingsmiddel slik som er beskrevet i U.S. patent nr. 2.657.186, d.v.s. en polyoksyetylenlauryl-eter med formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{OH}$.

Tabell II

Viskositet i poises				
Viskositets-senker	Etter 2 timer		Etter 24 timer	
	2 OPM	20 OPM	20 OPM	20 OPM
Ingen senker	600	318	1400	455
Kommersiell polyoksyetylen-lauryl-eter	575	380	1050	980
"Ultra-Phos 21A"	73	130	75	105

I tabell III er vist resultatene av å anvende plastisol som er fremstilt fra alle produktene fra eksempel I til III pluss en kjent, ikke-fosfat-inneholdende viskositetssenker for plastisol og en plastisol som ikke inneholder noen tilsatt senker. Legg merke til de sterkt forbedrede egenskaper som fremvises av produktene ifølge oppfinnelsen.

131755

Tabell III

Effekt av organofosfatsalter på plastisol-
viskositet og varmestabilitet i dannede filmer.

Plastisol	Viskositet i centipoises		Farge av 198°C myknet film etter 20 min.
	2 OPM	20 OPM	
Forstøvningstørket som den er	220.000	--	Mørkebrun
1% "Ultra-Phos 21A"- salt tilsatt	36.000	28.000	Lysegul
1% "Emcol CS-136"- salt tilsatt	32.000	30.000	Lysegul
1% "Emcol CS-141"- tilsatt	33.000	27.000	Lysegul
1% polyoksyetylen- lauryl-eter tilsatt	106.000	54.000	Brun

= Det ble ikke tilsatt noen varmestabilisator
hverken til lateks eller plastisol for frem-
stillingen av myknede filmer.

Eksempel VII

Polymerprøven fra eksempel IV A ble bearbeidet til en plastisol ved å følge fremgangsmåten fra eksempel VI, men ved å anvende 80 deler DOP pr. 100 deler polymer. De sammenlignbare viskositeter til denne plastisol og til andre lignende plastisol som er fremstilt fra polymerer behandlet med tilsetninger som er kjente i industrien, er vist i tabell IV. (Prøvene i denne serie ble utført i et Brookfield Plate and Cone viskosimeter, modell HBT-2X).

TABELL IV

Tilsetning	Tilsetnings- midlets struktur	Viskositet i poises (OPM)					
		1	2	5	10	20	40
Ingen tilsetning	-	414	269	162	-	-	-
Emery "EMSORB 6915"	Polyoksy- etylen (DP=20) derivat av sorbitan-mono- laurat	46	42	37	35	35	-
Emery "EMSORB 2515"	Sorbitan- monolaurat	41	38	36	35	33	-
Baker Castor Oil Co. "FLEXICIN 9"	Propylen- glykol-mono- ricinoleat	36	33	31	29	28	-
Rohm & Haas "QS-5"-salt	(se tabell I)	32	26	21	19	19	19
Witco "Ultra-Phos 21A" salt	(se tabell I)	32	28	25	24	25	26

Eksempel VIII

Ved anvendelse av den generelle fremgangsmåte beskrevet i eksempel I ble flere forskjellige typer lateks fremstilt. Hver av lateksene ble behandlet med forskjellige effektive midler som angitt i tabell I. I hvert tilfelle ble den organiske fosfat-emulgator satt til lateksen før trykkfallet fant sted under polymerisasjonsprosessen. Resultatene er angitt i den følgende tabell

131755

12

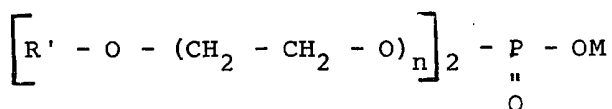
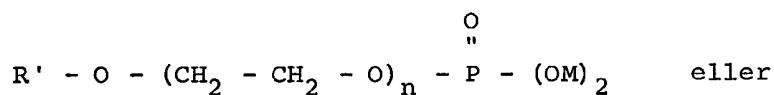
Tabell V

Fosfat-emulgator anvendt som natriumsalt	% om- dannelse	Mekanisk lateks stabilitet	% våt gummi	Par- tikel μ	% emul- gator an- vendt til monomeren
"Gafac 510"	8	dårlig	fnugg	0,3-0,4	0,45
"Gafac 610"	24	dårlig	80-90	0,3-0,6	0,45
"Ultra-Phos 12"	100	dårlig	fnugg		0,45
"Ultra-Phos 21A"	100	dårlig	fnugg		0,45
"Emcol CS-136"	2,7	ingen reaksj.			0,45
"Emcol CS-141"	3,2	do.			0,45
"Rohm & Haas QS-5"	3,7	do.			0,45
"Rohm & Haas QS-7"	22	svak		0,2	0,45

Som det vil fremgå av resultatene angitt i tabell V er det nødvendig at de organiske fosfat-emulgatorer tilsettes når polymerisasjonen nærmer seg fullføreelse, d.v.s. etter trykkfallet under normale polymerisasjonsprosesser.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte for fremstilling av en polyvinylkloridharpiks med nedsatt absorberingsevne og øket varmestabilitet og som er særlig egnet for anvendelse ved fremstilling av plastisol, omfattende å blande inngående en vandig suspensjon av adskilte partikler av polyvinylklorid med en liten mengde av minst et organofosfat som er vannoppløselig eller vann-dispergerbart, og som har den generelle formel:



hvor R' er alkylradikal eller alkyl-substituert fenylradikal, hvor hver alkylgruppe inneholder fra 1 til 20 karbonatomer, n er et helt tall fra 1 til 30 og M er et ammonium-, alkalimetall- eller jord-alkalimetallkation, og utvinne de polymere partikler fra det vandige system, k a r a k t e r i s e r t ved at organofosfatet settes til systemet under eller etter trykkfallet som finner sted ved polymeriseringen av polyvinylkloridet.

(56) Anførte publikasjoner:

US patent nr. 2853471 (260-63)