



(11) FREMLÆGGESESSKRIFT 142116

DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

C 08 F 20/10
(51) Int. Cl.³ C 09 J 3/14
C 09 K 3/10

(21) Ansøgning nr. 530/70 (22) Indleveret den 3. feb. 1970

(24) Løbedag 3. feb. 1970

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggesesskriftet offentliggjort den 1. sep. 1980

(30) Prioritet begæret fra den
4. feb. 1969, 796572, US
14. jan. 1970, 2953, US

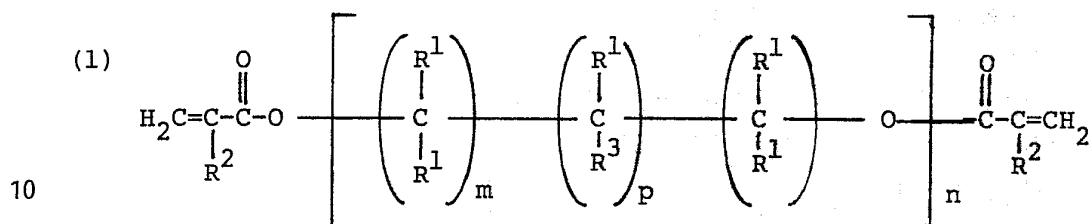
(72) LOCTITE CORPORATION, 705 N. Mountain Road, Newington, Hartford,
Connecticut, US.

Opfinder: Elliott Frauenglass, 45 Florence Street, Newington, Hart=
ford, Connecticut, US: Jeremy W. Gorman, 5 Cedar Hill Road, Simsbury,
Hartford, Connecticut, US.

(74) Fuldmægtig under søgens behandling:
Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree.

(54) Væskeformig, anaerob polymeriserbar blanding til brug som klæbemiddel
eller tætningsmiddel eller til fremstilling af støbte formstofgenstande.

Opfindelsen angår en væskeformig, anaerob polymeriserbar blanding til brug som klæbemiddel eller tætningsmiddel eller til fremstilling af støbte formstofgenstande og indeholdende én eller flere monomerer bestående af en acrylsyreester, en methacrylsyreester eller en polyacrylatester med formlen:



hvor R^1 betegner et hydrogenatom, en alkylgruppe indeholdende fra 1 til 4 carbonatomer, en hydroxyalkylgruppe indeholdende fra 1 til 4 carbonatomer eller



R^2 betegner et hydrogen- eller halogenatom eller en alkylgruppe indeholdende fra 1 til 4 carbonatomer, R^3 betegner et hydrogenatom, en hydroxygruppe eller



m betegner et helt tal på fra 1 til 15, n betegner et helt tal på fra 1 til 20, og p er 0 eller 1, et hydroperoxidinitieringsmiddel, en metalforurening samt eventuelt en polymerisationsaccelerator.

Polymeriserbare anaerobe blandinger er prækatalyserede polymeriserbare blandinger, som hærdes ved en polymerisationsproces, som hæmmes af oxygen. Som følge heraf forbliver de i en ikke-polymeriseret tilstand, så længe der opretholdes en passende kontakt med luft eller andre oxygenholdige materialer. Hærdningen kan igangsættes ved at ophæve blandingens kontakt med oxygen. Da sådanne oxygenfri tilstande findes mellem tætsluttende ikke-porøse flader, såsom mellem samvirkende metaldeler, har anaerobe blandinger fundet stor anvendelse til brug i klæbemidler og tætningsmidler.

I sådanne anaerobe blandinger kan der som nævnt indføres polymerisationsacceleratorer, som, uden at ødelægge blandingens stabilitet

over væsentlige tidsrum, såsom 6 måneder eller mere, forøger hærtnings-
hastigheden på anvendelsestidspunktet. Jo mere accelerator, der tilsæt-
tes, eller jo stærkere accelerators, der anvendes, jo mere forøges imid-
lertid forekomsten af tilfældig polymerisation i blandingen forud for det
5 tilsigtede anvendelsestidspunkt. Det har også vist sig, at sådanne an-
aerobe blandinger er langt mere følsomme overfor ydre påvirkninger,
såsom temperatur, og at deres brugsegenskaber er vanskeligere at
forudsige. Af hidtil ukendte grunde indtræder der i et stigende antal
tilfælde en hærtning af blandingerne under fremstillingen eller umiddel-
10 bart efter denne.

I et forsøg på at løse disse problemer har man tilsat store mængder
af kendte polymerisationsinhibitorer (såsom hydroquinon) til de anaerobe
blandinger. Dette medfører en vis nedsættelse af hærtningshastigheden
og løser ikke de ovenfor nævnte stabilitetsproblemer. Der er blevet ud-
viklet endnu kraftigere polymerisationsinhibitorer, men disse giver ikke
15 nogen fuldstændig løsning af problemet. Selv med disse inhibitorer kan
man ikke med sikkerhed anvende polymerisationsacceleratorer af den
stærkere type, specielt ikke i koncentrationer, som ville frembringe de
stærkt ønskelige hærtningshastigheder.

Fra beskrivelsen til fransk patent nr. 1.404.000 er det kendt, at
20 polymerisationshastigheden for polymeriserbare blandinger af den i ind-
ledningen omtalte art forøges under tilstedeværelse af visse metaller,
såsom jern, blødt stål, kobber, cobalt og mangan, og at andre metaller,
såsom aluminium, zink og cadmium ikke katalyserer polymerisationsreak-
tionen.

I beskrivelsen til USA patent nr. 2.917.477 er der omtalt vandige
opløsninger af vandopløselige monomerer. For at forhindre, at sådanne
opløsninger polymeriserer i nærværelse af rustfrit stål, nikkelmetal,
rustent jern og lignende, indføres ifølge det nævnte patentskrift et
30 chelateringsmiddel. Ifølge det nævnte patentskrift tilsættes blandingen
først et polymerisationsinitieringsmiddel umiddelbart før igangsætningen
af polymerisationen.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe brugs-
færdige anaerobe ikke-vandige polymeriserbare blandinger indeholdende
35 et hydroperoxidinitieringsmiddel, som kan sammensættes således, at man
opnår såvel en forøget stabilitet som en forøget hærtningshastighed.

Den foreliggende opfindelse er baseret på den erkendelse, at den
ønskede stabilitet opnås ved at reducere indholdet af metalforureninger
i anaerobe polymeriserbare blandinger af den i indledningen nævnte art.

Udtrykket "metalforurening" skal forstås som omfattende metal, der er til stede i en hvilken som helst form i den anaerobe blanding. Det almindeligste tilfælde er metal, som er til stede i form af frie metalioner. Organiske og uorganiske metalforbindelser indgår imidlertid også normalt i sådanne blandinger. Tilstedeværelsen af sådanne forureninger kan føres tilbage til urenheder i udgangsmaterialerne og skyldes almindeligvis disse fremstillingsmetoder, og i visse tilfælde kan de føres delvis tilbage til forurening hidrørende fra det apparatur, hvori de anaerobe blandinger fremstilles. Metalforureninger i udgangsmaterialerne er langt den

10 besværligste forureningskilde.

Det ejendommelige ved den polymeriserbare blanding ifølge opfindelsen er, at blandingen har et jernindhold på mindre end 0,1 milliontedel på vægtbasis.

I de kendte anaerobe blandinger har jernindholdet været meget større som følge af den uundgåelige metalforurening af udgangsmaterialerne, som er omtalt ovenfor. Selvom utallige metaller medvirker til forureningen, udgør jern størsteparten af disse forureninger, og såfremt jernindholdet reduceres til en værdi under det ovenfor nævnte niveau, opnås der væsentlige forbedringer med hensyn til de ønskede

15 egenskaber. For at opnå optimale resultater bør jernindholdet reduceres til mindre end 0,05 milliontedel på vægtbasis. Andre almindelige metalforureninger, såsom kobber, nikkel og mangan, fjernes almindeligvis i væsentlige mængder sammen med jernet, selvom den effektivitet, hvorved en given metalforurening fjernes, vil variere i et vist omfang i af-

25 hængighed af den anvendte specielle fjernelsesmetode. Dette vil blive nærmere omtalt nedenfor. Metalforureningen kan fjernes fra den færdige anaerobe blanding, fra udgangsmaterialerne eller fra mellemprodukterne. Selvom der opnås væsentlige forbedringer ved fjernelse af en hvilken som helst betydende del af metalforureningen, er det almindeligvis ønskeligt at fjerne mindst 50 vægtprocent af sådanne metalforureninger.

30 Opfindelsen og foretrukne udførelsesformer heraf skal herefter beskrives nærmere.

A. Produktet

35 Anaerobe blandinger ifølge den foreliggende opfindelse indeholder som nævnt (a) én eller flere monomerer, hvis polymerisation hæmmes af tilstedeværelsen af oxygen, og (b) et hydroperoxidinitieringsmiddel for polymerisation af de nævnte monomerer, hvilket middel er i stand til at polymerisere ovennævnte monomer i fravær af oxygen. Denne kombina-

tion af bestanddele kan anbringes i en oxygenholdig atmosfære, såsom en halvfylt flaske (fortrinsvis af polyethylen eller et andet materiale, som tillader indtrængning af atmosfærisk oxygen), og vil forblive i væskeformig, ikke-polymeriseret tilstand ved de temperaturer, som normalt forekommer, såsom temperaturer mellem 21 og 38°C i tidsrum på adskillige måneder eller endnu længere.

Uden at være bundet til nogen speciel teori skal det bemærkes, at det formodes, at hydroperoxidinitieringsmidlet samvirker med metalforureningen og fremkalder stabilitetsproblemer i den anaerobe blanding tilsyneladende ved at overvinde oxygenets hæmmende virkning. Det er ret overraskende at konstatere, at de lave indhold af metalforureninger, som uundgåeligt knytter sig til udgangsmaterialerne for anaerobe blandinger, kan forårsage de væsentlige problemer, som er blevet ført tilbage til forureningerne. Endnu mere overraskende er den forbedring i brugbarheden af de anaerobe blandinger, som opnås ved fjernelsen af væsentlige mængder af denne metalforurening.

Uden at opfindelsen skal opfattes som knyttet til nogen bestemt teori, skal det bemærkes, at det formodes, at metallerne, som samvirker med hydroperoxiderne under frembringelse af de ovenfor nævnte stabilitetsproblemer, er overgangsmetaller, som har hosliggende valenstrin (mindst to valenstrin, som kun afviger fra hinanden med et tal). Denne definition omfatter i det væsentlige alle overgangsmetaller (grundstoffer i grupperne 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8b og 1b i grundstoffernes periodiske system). Eksempler på overgangsmetaller, som ikke har hosliggende valenstrin, er platin, guld, zirconium og hafnium. Det er tilsyneladende sådan, at overgangsmetaller med hosliggende valenstrin reagerer med hydroperoxider under dannelse af et redoxsystem, som ofte er i stand til at initiere polymerisationen af den monomere i den anaerobe blanding, selv under tilstedeværelse af oxygen.

Det foretrækkes at i det mindste en del af acrylatmonomeren er en di- eller polyacrylatester. Disse polyfunktionelle monomerer danner tværbundne polymerer, som tjener som meget effektive og meget bestandige tætningsmidler og klæbemidler, hvortil de anaerobe blandinger finder størst anvendelse.

Eksempler på polymeriserbare polyacrylatestere, som er anvendelige i den polymeriserbare blanding ifølge den foreliggende opfindelse, er di-, tri- og tetraethylenglycoldimethacrylat, dipropylenglycoldimethacrylat, polyethylenglycoldimethacrylat, di(pentamethylenglycol)dimethacrylat, tetraethylenglycoldiacrylat, tetraethylenglycoldi(chloracrylat),

diglyceroldiacrylat, diglyceroltetramethacrylat, tetramethylendimethacrylat, ethylendimethacrylat, neopentylglycoldiacrylat og trimethylenpropan-triacrylat.

Selvom di- og polyacrylatestere og specielt polyacrylatesterne, som er omtalt ovenfor, har vist sig at være særligt anvendelige, kan monofunktionelle acrylsyreestere (estere indeholdende en acrylatgruppe) som nævnt også anvendes. Når der anvendes monofunktionelle acrylsyreestere, er det hensigtsmæssigt at anvende en ester, som har en relativt polær alkoholgruppe. Sådanne materialer er mindre flygtige end de lavmolekylære alkylestere, og hvad der er mere vigtigt, bibringer den polære gruppe en intermolekular tiltrækning i den hærdede polymer, hvorved der dannes et mere bestandigt tætningsmiddel eller klæbemiddel. Den polære gruppe er mest hensigtsmæssigt et labilt hydrogenatom, en heterocyclisk ring, en hydroxygruppe, aminogruppe, cyanogruppe eller halogengruppe. Typiske eksempler på forbindelser, som falder indenfor denne kategori, er cyclohexylmethacrylat, tetrahydrofurfurylmethacrylat, hydroxyethylacrylat, hydroxypropylmethacrylat, p-butylaminoethylmethacrylat, cyanoethylacrylat og chlorethylmethacrylat.

Der kan også anvendes andre acrylater i de anaerobe blandinger, f.eks. isocyanat-monoacrylatreaktionsprodukterne, som er beskrevet i beskrivelsen til USA patent nr. 3.425.988. Når der anvendes andre acrylater, bruges de imidlertid fortrinsvis i kombination med én eller flere forbindelser fra enten den ene eller begge de ovenfor beskrevne klasser af polyacrylat- og monoacrylatmonomerer. Det er især hensigtsmæssigt at anvende polyacrylaterne i en mængde på ca. 50 vægtprocent af de anvendte acrylater, idet disse monomerer har vist sig at være langt de bedste i anaerobe tætningsmidler. Dette vil blive omtalt nærmere nedenfor.

Som ovenfor omtalt fremstilles de omhandlede anaerobe blandinger ved at sammenblende et hydroperoxidinitieringsmiddel og én eller flere af de ovenfor beskrevne acrylater. Hydrogenperoxid kan anvendes, men de bedste polymerisationsinitieringsmidler er organiske hydroperoxider. Herunder falder forbindelser, såsom organiske peroxider og organiske perestere, som dekomponerer eller hydrolyserer og in situ danner organiske hydroperoxider. Eksempler på sådanne peroxider og perestere er cyclohexylhydroxycyclohexylperoxid og t-butylperbenzoat.

Selvom arten af de organiske hydroperoxider generelt set ikke er kritisk, kan den generelle gruppe af hydroperoxider illustreres med formlen: R^4OON , hvori R^4 generelt betegner en carbonhydridgruppe

indeholdende op til 18 carbonatomer og fortrinsvis er en alkyl-, aryl- eller aralkylcarbonhydridgruppe indeholdende fra 3 til 12 carbonatomer. R^4 kan naturligvis indholde en hvilken som helst substituent eller binding, carbonhydrid eller andre, som ikke påvirker hydroperoxidet i ugunstig retning med hensyn til det omtalte formål. Typiske eksempler på sådanne organiske hydroperoxider er cumenhydroperoxid, tertiært butylhydroperoxid, methylethylketonhydroperoxid og hydroperoxider dannet ved oxidation af forskellige carbonhydrider, såsom methylbuten, ketan og cyclohexan samt forskellige ketoner og ethere, herunder visse forbindelser, som har ovennævnte almene formel (1). De organiske hydroperoxidinitieringsmidler, som almindeligvis anvendes, udgør mindre end 10 vægtprocent af blandingen af polymeriserbare monomerer og initieringsmiddel, idet de anvendt i en større mængde kan fremkalde ugunstige virkninger på styrken og bestandigheden af det hærdede produkt. Hydroperoxidinitieringsmidlet udgør fortrinsvis fra 0,1 til 5 vægtprocent af blandingen.

Andre materialer kan sættes til blandingen af polymeriserbare monomerer og polymerisationsinitieringsmiddel, såsom quinon- eller polyvalente phenolstabiliseringsmidler, fortykningsmidler, plastificeringsmidler, farvestoffer, klæbemidler og thixotropiske midler. Disse materialer kan anvendes i ønskede kombinationer og mængder, forudsat at de ikke på ugunstig måde påvirker blandingens anaerobe karakter. De nævnte materialer udgør almindeligvis ikke mere end 50 vægtprocent af den samlede blanding og fortrinsvis ikke mere end 20 vægtprocent af blandingen.

Selvom fordelene ved opfindelsen kan opnås i alle anaerobe blandinger i form af en forøget stabilitet, opnås de mest udpræget i anaerobe blandinger, som indeholder polymerisationsacceleratorer. Sådanne acceleratorer indføres i blandingen for at opnå en hurtig hærkning på det beregnede anvendelsestidspunkt. Hermed undgås behovet for på anvendelsestidspunktet at tilsætte acceleratorer enten til den anaerobe blanding eller til de flader, som skal sammenbindes, tættes, osv.

De mest effektive polymerisationsacceleratorer er sådanne, som redoxaktiveres. Disse fremkalder ofte stabilitetsproblemer, når de anvendes til fremstilling af anaerobe blandinger ved de kendte fremgangsmåder som følge af tilstedeværelsen af de ovenfor omtalte metalforureninger. Når de anvendes i den omhandlede blanding, kan redoxaktiverede acceleratorer anvendes sikkert og kan ydermere anvendes i større mængder under frembringelse af en større hærkningshastighed. Dette udgør en af de vigtigste fordele ved opfindelsen.

Ydermere muliggør fjernelsen af metalforureninger opnåelsen af en forøget hærdningshastighed i en anden henseende. Inhibitorer for frie radikaler, såsom inhibitorer af quinontypen, har hidtil ikke haft nogen målelig virkning på hærdningshastigheden ved anvendelse af simple acceleratorer. Imidlertid har dette vist sig at være tilfældet, når der anvendes mere komplicerede acceleratorsystemer, såsom de systemer, der er omtalt i beskrivelsen til ovennævnte USA patent nr. 3.218.305. Når metalforureningen fjernes, kan indholdet af inhibitoren uden fare reduceres fra de almindelige 100-300 milliontedele på vægtbasis til 25-75 milliontedele på vægtbasis. I mange tilfælde kan inhibitoren helt elimineres. Denne nedsættelse af indholdet af inhibitoren eller eliminering af inhibitoren fremkalder væsentlige forbedringer med hensyn til hærdningshastigheden.

De almindeligste polymerisationsacceleratorer, som er anvendelige til indføring i den anaerobe blanding, er omtalt nedenfor, og fordelene ved opfindelsen kan opnås med alle disse acceleratorer. Det skal imidlertid bemærkes, at der kendes et stort antal polymerisationsacceleratorer, og at der kan anvendes en hvilken som helst polymerisationsaccelerator, som kan indføres i den anaerobe blanding uden at ødelægge blandingens væsentlige egenskaber.

Aminer var blandt de tidligst anvendte polymerisationsacceleratorer til brug i anaerobe blandinger. De mest almindeligt anvendte er tertiære aminer, såsom tributylamin og triethylamin. I det væsentlige hele gruppen af tertiære aminer kan anvendes i sådanne blandinger, og denne gruppe kan generelt illustreres med formlen:



hvor R^5 , R^6 og R^7 hver betegner en carbonhydridgruppe indeholdende op til 10 carbonatomer. Carbonhydridgrupperne kan naturligvis indeholde en hvilken som helst substituent eller binding, som ikke på ugunstig måde påvirker anvendeligheden af aminen med hensyn til udførelse af den tilsigtede funktion. Grupperne R^5 , R^6 og R^7 er fortrinsvis hver en alkyl-, aryl- eller aralkylgruppe indeholdende op til 8 carbonatomer. N,N-dialkylarylaminer er særligt effektive.

Visse sekundære aminer kan også anvendes som acceleratorer, men der må udvises omhu ved valget af sekundære aminer, idet de er potente acceleratorer. De kan ofte fremkalde stabilitetsproblemer, såfremt de anvendes i en for stor mængde. Den mest anvendelige gruppe sekundære

amener har vist sig at være gruppen af heterocycliske sekundære amener, specielt sådanne amener, hvori den heterocycliske ring er hydrogenet. Typisk for sådanne forbindelser er pyrolidin, piperazin og 1,2,3,4-tetrahydroquinolin. Lave mængder af visse primære amener kan anvendes i nogle tilfælde, men der opnås sjældent om overhovedet i nogle tilfælde fordele i forhold til de ovenfor omtalte øvrige amener.

En anden meget hensigtsmæssig gruppe af acceleratorer er organiske sulfimider, d.v.s. organiske forbindelser som indeholder gruppen:



Som følge af sulfimidernes overordentligt store effektivitet som acceleratorer til brug i anaerobe blandinger og som følge af den tilsyneladende stærke vekselvirkning mellem sulfimider og metalforureningen udgør anaerobe blandinger, som indeholder organiske sulfimider, en særlig foretrukket udførelsesform for opfindelsen. Selvom den generelle gruppe af organiske sulfimider kan anvendes med held, er de almindeligst anvendte sulfimider forbindelser med formlen:



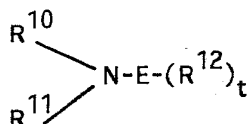
hvor R^8 og R^9 hver betegner en carbonhydridgruppe, som indeholder op til 10 carbonatomer og fortrinsvis op til 6 carbonatomer. R^8 og R^9 kan naturligvis indeholde en hvilken som helst binding eller substituent, som ikke på ugunstig måde påvirker sulfimidet med hensyn til dennes påregnede anvendelse i den anaerobe blanding. Ydermere kan R^8 og R^9 være forenede under binding af sulfimidgruppen i en heterocyclisk ring eller i et flerringet heterocyclisk ringsystem. Af de organiske sulfimider har benzosulfimid vist sig at være den mest foretrukne.

En god kombination af lagerstabilitet og hærdningshastighed opnås med den nævnte gruppe af acceleratorer, men der må ved kombination af sulfimider og specielt benzosulfimid og amener af den ovenfor nævnte type udvises omhu. Således kan uhensigtsmæssige kombinationer forårsage stabilitetsproblemer. Visse udvalgte grupper af amener kan imidlertid anvendes i forbindelse med sulfimiderne, og der kan herved opnås særligt gode anaerobe blandinger. En foretrukket blanding er en blan-

ding, som indeholder et sulfimid, specielt benzosulfimid, i kombination med enten en heterocyclisk sekundær amin af den ovenfor omtalte art eller en tertiær N,N-dialkylarylamín. Typiske aminer indenfor sidstnævnte gruppe kan illustreres med den almene formel:

5

(4)



- 10 hvori E betegner en carbocyclisk, aromatisk kerne udvalgt blandt phenyl- og naphthylgrupper, R^{10} og R^{11} betegner lavere alkylgrupper med fra 1 til 4 carbonatomer, t er 0 eller et tal på mellem 1 og 5 inklusive, R^{12} er en lavere alkylgruppe eller en lavere alkoxygruppe med fra 1 til 4 carbonatomer inklusive, forudsat at t er større end 1, når R^{10} er en gruppe i orthostillingen. En mere detaljeret omtale af denne slags systemer findes i beskrivelsen til ovennævnte USA patent nr. 3.218.305.

Andre mindre aktive acceleratorer kan anvendes i blandingerne ifølge opfindelsen. Typiske eksempler på sådanne acceleratorer er succinimid, phthalimid og formamid.

- 20 Ved rutineundersøgelser kan der let foretages en bestemmelse af den optimale mængde accelerator, som skal indføres i en givet anaerob blanding. Følgende almindelige retningslinier kan imidlertid anvendes. Med hensyn til tertiære aminer kan der om ønsket anvendes store mængder, nemlig i op til maksimalt ca. 5 vægtprocent af blandingen. De mest foretrukne af disse tertiære aminacceleratorer anvendes i en mængde på
- 25 fra 1 til 4 vægtprocent af den anaerobe blanding. Succinimid-, phthalimid- og formamidacceleratorer kan også anvendes i væsentlige mængder, nemlig op til 5 vægtprocent af blandingen og fortrinsvis i mængder på fra 1 til 5 vægtprocent. Sulfimidacceleratorerne og de sekundære aminacceleratorer anvendes almindeligvis i en mængde på mindre end 2 vægtprocent af den anaerobe blanding. I det specielle tilfælde, hvor der anvendes sulfimid i kombination med en heterocyclisk, sekundær amin eller N,N-dialkylarylamín, bør den samlede mængde af de to komponenter ikke
- 30 overstige ca. 3 vægtprocent af den anaerobe blanding.

35

B. Fremgangsmåden

Det fremgår af det ovenfor anførte, at der kan anvendes en hvilken som helst fremgangsmåde, hvormed det er muligt at fjerne metalforureninger i de yderst ringe koncentrationer, hvori de forekommer i anaerobe

blandinger eller i udgangsmaterialerne for disse blandinger. Som ovenfor nævnt har det vist sig, at der opnås de ønskelige egenskaber, som er omtalt ovenfor, når jernforureningen i den anaerobe blanding er mindre end den, som knytter sig til de kendte anaerobe blandinger, og som følge deraf reduceres jernindholdet til en værdi, som er mindre end 0,1 milliontedel på vægtbasis. Indholdet bør fortrinsvis være mindre end 0,05 milliontedel på vægtbasis, og optimale resultater opnåedes med indhold på mindre end ca. 0,01 milliontedel.

Til fjernelse af metalforureningen behandles den anaerobe blanding eller i det mindste en del af udgangsmaterialerne eller mellemprodukterne for denne blanding med en organisk eller uorganisk forbindelse, som reagerer med metallet i metalforureningen under dannelse af en uopløselig metalholdig udfældning. Udtrykket "uopløselig metalholdig udfældning" anvendes i den bredeste betydning til angivelse af kemiske forbindelser og kemiske komplekser, som er uopløselige i den anaerobe blanding.

Fjernelsen af den uopløselige, metalholdige udfældning kan udføres ved kendte metoder. I mange tilfælde vil det være tilstrækkeligt, at den uopløselige udfældning får lov til at bundfælde sig fra den anaerobe blanding, selvom den uopløselige udfældning ikke skilles fysisk fra den anaerobe blanding. Der foretages fortrinsvis en fysisk fraskillelse, og standardmetoder til fraskillelse af faste stoffer for væsker, såsom ved dekantering, filtrering eller centrifugering, kan anvendes.

Ved en velegnet fremgangsmåde føres materialerne, som skal behandles, gennem en ionbytterharpiks. Harpikser, som navnlig er beregnet til fjernelse af metalforureninger og specielt jernforureninger, findes i handelen. Som følge af de yderst lave koncentrationer af metalforureningerne, som er på tale, bør der anvendes meget lange kolonner af harpiksen. Harpiksen i form af fine granuler kan også blandes med de anaerobe materialer eller bestanddele i et tilstrækkeligt langt tidsrum til, at det sikres, at metallet danner et uopløseligt metalkompleks. En velegnet ionbytterharpiks er et produkt, som er en kationisk harpiks af sulfonattypen, der er anbragt på et bæremateriale af styren-divinylbenzen.

Ved en anden fremgangsmåde anvendes et behandlingsmiddel, som fjerner metalforureningen ved kompleksdannelse eller ved at adsorbere metallet på overfladen. Et velegnet behandlingsmiddel af denne art er frit svovl.

En særdeles god fremgangsmåde til fjernelse af metalforureninger består i at anvende uopløselige chelateringsmidler. Det har uventet vist

sig, at denne fremgangsmåde kan anvendes til fjernelse af en procentvis stor mængde af den yderst ringe mængde metalforurening i den anaerobe blanding eller udgangsmaterialerne, som skal anvendes ved fremstillingen af denne blanding. Anvendelsen af uopløselige chelateringsmidler er foretrukket. Som det er velkendt, er chelateringsmidler forbindelser, som binder frie atomer i en ringstruktur over frie elektronpar i chelateringsmidlet. Typiske eksempler på almindeligt anvendte chelateringsmidler er β -diaminer og β -diketoner. I disse forbindelser er parret af nitrogen- eller oxygenatomer almindeligvis adskilt af tre carbonatomer. Med en sådan opbygning er de frie elektronpar på nitrogen- eller oxygenatomerne til binding af metalatomet under dannelse af en seksleddet og som følge deraf ret stabil heterocyclisk ring. Med andre chelateringsmidler kan der dannes ringe med fra 5 til 7 atomer eller 12 eller endnu flere atomer.

En nærmere omtale af chelateringsbehandlingen og chelateringsmidler findes i Dwyer og Mellor, "Chelating Agents and Metal Chelates", Academic Press, New York, 1964.

Almindeligvis klassificeres chelateringsmidler efter deres "donoratomer", d.v.s. de atomer i midlet, som donerer elektronparrene til binding af metalatomet i ringstrukturen. De almindeligste donoratomer i chelateringsmidlet er oxygen, nitrogen og svovl. De mest foretrukne chelateringsmidler er sådanne, hvori et nitrogenatom og et oxygenatom anvendes ved dannelsen af den chelaterede ringstruktur. Eksempler på sådanne chelateringsmidler er ethylendiamintetraæddikesyre, o-aminophenol og natriumsalte af disse forbindelser.

Andre chelateringsmidler end sådanne, som indeholder oxygen- og nitrogendonoratomer, kan med fordel anvendes. Typiske eksempler på sådanne forbindelser er følgende: natriumacetylacetonat, polyvinylalkohol, natriumdimethylglyoximat, natriumsalicylaldehyd, natriumdiethyldithiocarbamat, dinatriumdithioamidat, dinatriumpyrocatechol og natriumquinolinolat.

Yderligere en gruppe af behandlingsmidler, som kan anvendes til fjernelse af metalforureninger, er en gruppe af forbindelser, som reagerer med metalforureningen til dannelse af metalsalte, som er uopløselige i den anaerobe blanding eller eventuelt i udgangsmaterialerne herfor. Typiske behandlingsmidler indenfor denne gruppe, som kan anvendes med held, er følgende: natriumferricyanat, natriumcitrat, natriumpyrophosphat, natriumsilikat, dinatriumoxalat, phosphomolybdænsyre, natriumcyanid, natriumstearat, tribasisk natriumphosphat og natriumsulfat.

Mængden af behandlingsmidlet, f.eks. de behandlingsmidler, som er beskrevet i de ovenstående afsnit, og som skal anvendes til fjernelse af metalforureningerne fra den anaerobe blanding eller fra udgangsmaterialerne for denne blanding, kan let bestemmes ved et minimum af rutineundersøgelser. Den optimale mængde afhænger af et stort antal faktorer, såsom mængden af metalforurening i materialet, den procentvise fjernelse, som kræves i den specifikke anaerobe blanding, det tidsrum, over hvilket chelatering kan finde sted, o.s.v. I mange tilfælde kan det være fordelagtigt at anvende en kombination af behandlingsmidler, specielt når der anvendes chelateringsmidler eller forbindelser, som anvendes til dannelse af uopløselige metalsalte. Visse behandlingsmidler er ofte særligt effektive til fjernelse af visse metaller, og som følge deraf kan en kombination af midler være mere effektiv end et enkelt middel. Som en generel retningslinje skal nævnes, at den minimale mængde af det anvendte uopløselige behandlingsmiddel er ca. 0,5 vægtprocent af de materialer, som skal behandles, og den maksimale mængde er ca. 10 vægtprocent. Ved anvendelse af mængder under den nævnte minimumsværdi bliver behandlingstiden uhensigtsmæssig lang, og mængder over den nævnte maksimumsværdi giver kun en ringe om overhovedet nogen yderligere fordel. Det foretrukne område ligger fra 1 til 5 vægtprocent behandlingsmiddel i forhold til det materiale, som skal behandles.

I nogle tilfælde kan mængden af behandlingsmiddel reduceres væsentligt ved at udføre behandlingen ved en temperatur, hvorved behandlingsmidlet er i det mindst let opløseligt i det materiale, som skal behandles, og ved at lade reaktionsproduktet af behandlingsmidlet og metalforureningen udskilles ved en temperatur, hvorved reaktionsproduktet er uopløseligt.

I dette tilfælde kan der anvendes behandlingsmidler i koncentrationer på helt ned til 50 til 100 milliontedele på vægtbasis af det materiale, som skal behandles. Denne metode er illustreret i nedenstående eksempler.

De tidsrum, som kræves ved behandlingen, kan være adskillige dage eller være af endnu længere varighed, men kan reduceres ved f.eks. at anvende store mængder chelateringsmiddel. Uanset hvilke behandlingsbetingelser, der anvendes, er det almindeligvis uønsket at blande behandlingsmidlet og materialet, som skal behandles, i mindre end 1 til 2 timer. Længere blandingstider er hensigtsmæssige, såfremt behandlingstiden ikke er kritisk, idet effektiviteten ved fjernelsen af metalforureningerne forøges med behandlingstiden. Behandlingen kan om

ønsket finde sted i op til adskillige uger. Brug af lang tid er tidsrøvende og besværlig, men vil ikke på ugunstig måde påvirke den beskrevne fremgangsmåde.

5 I praksis er det ønskeligt at undersøge stabiliteten af produktet, når behandlingen begynder, og herefter fra tid til anden at kontrollere stabiliteten, indtil der er opnået en forud bestemt stabilitet. (En velegnet prøve til bestemmelse af stabiliteten er nærmere beskrevet i nedestående eksempler). På dette tidspunkt kan behandlingen standses.

10 Temperaturen, hvorved behandlingen udføres, kan variere over et relativt bredt område. Det har vist sig, at effektiviteten af behandlingen til fjernelse af metalforureninger forøges med stigende temperatur. Meget høje temperaturer bør imidlertid undgås, idet de polymeriserbare monomerer i den anaerobe blanding vil polymerisere selv i de mest stabile systemer ved forhøjede temperaturer. Almindeligvis er en behandling ved temperaturer på over ca. 71°C uønsket, specielt når der ikke foretages en kraftig omrøring. Temperaturen bør fortrinsvis ikke overstige 65°C. Selvom behandlingen kan udføres ved lave temperaturer, f.eks. på -1°C, er det på den anden side almindeligvis upraktisk at gennemføre behandlingen ved en temperatur under omgivelsernes temperatur (f.eks. 21°C). En behandling ved omgivelsernes temperatur har vist sig at være helt velegnet, og i praksis vil omgivelsernes temperatur oftest være den mest velegnede. Behandlingen udføres fortrinsvis ved en temperatur på mellem 21 og 65°C.

25 Da utallige mulige komponenter i de anaerobe blandinger er faste stoffer, er det ofte nødvendigt at behandle den anaerobe blanding som en helhed eller at opløse den eller de faste komponenter i et opløsningsmiddel og derpå foretage behandlingen. Efter at det uopløselige, metalholdige bundfald er blevet fraskilt, fjernes opløsningsmidlet ved indampning eller på anden måde. Når viskose, anaerobe blandinger eller viskose komponenter til fremstilling af sådanne blandinger skal behandles, er det også ofte ønskeligt at tilsætte en tilstrækkelig mængde opløsningsmiddel til at nedsætte viskositeten til f.eks. 1000 centipoise eller fortrinsvis til ca. 500 centipoise, før behandlingsprocessen igangsættes.

35 Når en passende mængde af metalforureningen er blevet skilt fra den anaerobe blanding eller udgangsmaterialerne til fremstilling af den blanding, afsluttes behandlingsprocessen. Som ovenfor nævnt, opnås der påviselige fordele ved den omtalte fremgangsmåde, når en væsentlig mængde af metalforureningen er fjernet. Almindeligvis bør mindst

ca. 50 vægtprocent af metalforureningen baseret på den samlede vægt af metalforureningerne i alle de anvendte bestanddele fjernes. Mindst ca. 80 vægtprocent fjernes, og optimale resultater opnås, når mindst ca. 95 vægtprocent fjernes.

- 5 Det apparatur, som anvendes ved den chelateringsproces, der er omtalt ovenfor, bør være fremstillet af materialer med passiverede overflader (overflader, som i det væsentlige er fri for reaktive metaller og specielt er fri for de metaller, der er skadelige i anaerobe blandinger). Selvom visse kvaliteter af stærkt passiveret, rustfrit stål ofte kan anvendes uden nogen væsentlig ugunstig virkning, er det hensigtsmæssigt at belægge de nævnte overflader med glas, epoxyharpiks, polyethylen, teflon eller andre sådanne ikke-metalliske overfladelag.

- 10 Efter afslutningen af den ovenfor omtalte behandling kan de anaerobe blandinger emballeres i standardpolyethylenflasker eller andre passende beholdere, som er anvendelige til direkte brug. Såfremt udgangsmaterialerne for de anaerobe blandinger behandles separat, behøver de behandlede bestanddele kun at blive blandet forud for emballeringen og forsendelsen.

20 EKSEMPLER

Efterfølgende eksempler tjener til at illustrere produkter ifølge den foreliggende opfindelse. Medmindre andet er angivet, er de i eksemplerne angivne forhold og procentiske indhold baseret på vægt.

25 Standardstabilitetsprøve.

- Når der i eksemplerne henvises til "stabiliteten" af en blanding, indgår der heri resultaterne af følgende undersøgelser. Et standardprøveglas med en dimension på 10 cm fyldes omtrent halv fuldt med en prøve af den blanding, som skal undersøges. Glasset anbringes dernæst i et vandbad med konstant temperatur, som holdes på 82°C. Tidsrummet udtrykt i minutter fra det tidspunkt, hvor prøveglasset anbringes i badet til det tidspunkt, hvor det første faste eller gellignende materiale kommer til syne i glasset, noteres. Dette tidsrum anvendes som et mål for blandingens stabilitet. Det har vist sig, at den relative stabilitet bestemt ved denne metode med en rimelig nøjagtighed reflekterer de relative tidsrum, i hvilke blandingerne kan opbevares ved stuetemperatur, uden at der sker nogen uønsket polymerisation. Selvom en passende stabilitet varierer noget fra den ene blanding til den anden, giver de relative figurer et godt grundlag for at sammenligne beslægtede produkter.

Eksempel 1.

Ca. 0,9 kg polyethylenglycoldimethacrylat (med en gennemsnitlig molekylvægt på 330) (i det efterfølgende betegnet PEGMA) opdeltes i to tilnærmelsesvis lige store portioner. Til den ene af portionerne sættes
5 1 vægtprocent ethylendiamintetraeddikesyre, og blandingen omrørtes kraftigt i 1 time. Omrøringen udførtes i et 4 liters laboriebægerglas ved hjælp af en laboriebørster forsynet med en teflonbelagt aksel og et teflonbelagt blad. Efter omrøringen fik chelateringsmidlet lov til at bundfælde sig, og det behandlede polyethylenglycoldimeth-
10 acrylat fraskiltes ved dekantering.

Den ubehandlede og den behandlede portion af polyethylenglycoldimethacrylat anvendtes til fremstilling af anaerobe blandinger, idet der til hver portion sættes 0,3 vægtprocent dimethylparatoluidin, 0,4 vægtprocent benzosulfimid, 3 vægtprocent cumenhydroperoxid og 50 millionte-
15 dele quinon på vægtbasis. Stabiliteten af hver blanding bestemtes, og det viste sig, at den for den anaerobe blanding fremstillet ud fra ubehandlet polyethylenglycoldimethacrylat var 4 minutter, hvorimod at den for blandingen fremstillet ud fra det med chelateringsmiddel behandlede polyethylenglycoldimethacrylat var 12 minutter.

50 milliliter af hver af de to anaerobe blandinger anbragtes i separate polyethylenflasker og opbevarede ved stuetemperatur. Efter 2 ugers forløb viste det sig, at blandingerne fremstillet ud fra ubehandlet polyethylenglycoldimethacrylat var polymeriseret, hvorimod blandingen fremstillet ud fra det med chelateringsmiddel behandlet polyethylengly-
25 coldimethacrylat stadig var væskeformig og ikke viste nogen stabilitets-
tab.

Eksempel 2.

Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 gentoges med undtagelse af, at
30 dinatriumsaltet af ethylendiamintetraeddikesyre anvendtes som chelateringsmiddel i en koncentration på 2 vægtprocent af det materiale, som skulle behandles. Behandlet materiale var 94 vægtprocent polyethylenglycoldimethacrylat, som var gjort lidt mere viskos ved tilsætning af 6 vægtprocent af en polychlorphenolharpiks (med ASTM E-28-blødgørings-
35 punkt på 98-104°C). Som i eksempel 1 var blandetiden 1 time. Efter afslutningen af blandeoperationen fik den behandlede blanding lov til at henstå natten over, for at chelateringsmidlet kunne udfældes. Herefter fjernedes den behandlede væske ved dekantering. De behandlede og ubehandlede blandinger af polyethylenglycoldimethacrylat og polychlor-

phenolharpiks anvendtes til fremstilling af anaerobe blandinger ved tilsætning af de samme bestanddele og i samme mængder som angivet i eksempel 1.

5 Stabiliteten af de to anaerobe blandinger bestemtes, og det viste sig, at stabiliteten for blandingen fremstillet ud fra det ubehandlede materiale var 2 minutter, hvorimod stabiliteten for blandingen fremstillet ud fra det med chelateringsmiddel behandlede materiale var 9 minutter.

Eksempel 3.

10 0,9 kg polyethylenglycoldimethacrylat blandedes med 3 vægtprocent cumenhydroperoxid og 100 milliontedele quinon på vægtbasis. Hertil sættes 4,3 vægtprocent af dinatriumsaltet af ethylendiamintetraæddikesyre. Blandingen omrørtes som beskrevet i eksempel 1 i et tidsrum på 4 dage. Blandingen fik derpå lov til at henstå natten over, for at chelateringsmidlet kunne udfældes. Herefter fjernedes den behandlede væske ved dekantering.

15 Der fremstilledes en anaerob blanding ud fra dette behandlede materiale ved tilsætning af 0,3 vægtprocent dimethylparatoluidin og 0,4 vægtprocent benzosulfimid. Stabiliteten af dette materiale bestemtes og var 12 minutter.

Eksempel 4.

25 Ca. 50 cm³ dimethylparatoluidin blandedes med 5,6 vægtprocent dinatriumsalt af ethylendiamintetraæddikesyre og omrørtes i et 250 cm³ bægerglas i 48 timer. Ca. 50 cm³ cumenhydroperoxid blandedes med 5 vægtprocent af det samme chelateringsmiddel og omrørtes i et andet bægerglas i 16 timer. Ca. 50 cm³ polyethylenglycoldimethacrylat indeholdende ca. 5 vægtprocent benzosulfimid blandedes med 5% af samme chelateringsmiddel og blandedes i et tredje bægerglas i ca. 16 timer.

30 Alle de tre behandlede materialer fik lov til at henstå natten over, for at chelateringsmidlet kunne udfældes. Derefter fjernedes de behandlede væsker ved dekantering.

35 En passende mængde af blandingen af polyethylenglycoldimethacrylat og sulfimid sættes til en del af det med chelateringsmiddel behandlede polyethylenglycoldimethacrylat fremstillet som beskrevet i eksempel 1 for at tilvejebringe en benzosulfimidkoncentration i polyethylenglycoldimethacrylat på 0,4 vægtprocent. Hertil sættes 0,3 vægtprocent dimethylparatoluidin behandlet som ovenfor nævnt og 3 vægtprocent cumenhydroperoxid, som også var behandlet som ovenfor beskrevet. Til denne

blanding sættes 100 millionte dele quinon på vægtbasis. Stabiliteten af denne anaerobe blanding bestemtes og viste sig at være 15 minutter.

Eksempel 5.

5 10 vægtprocent ethylendiamintetraeddikesyre sættes til ca. 50 cm³ acrylsyre, og blandingen omrørtes i 2 timer i det væsentlige som beskrevet i ovenstående eksempler. Derefter fik chelateringsmidlet lov til at bundfældes, og den med chelateringsmiddel behandlede væske fjernedes ved dekantering.

10 6 vægtprocent acrylsyre, som var blevet behandlet på den nævnte måde, sættes til en anaerob blanding, som i det væsentlige var identisk med de blandinger, der er beskrevet i eksempel 1 (med en stabilitet på 11 minutter). Stabiliteten af den dannede blanding bestemtes og viste sig at være 13 minutter.

15 Til en anden prøve af samme anaerobe blanding sættes 6 vægtprocent acrylsyre, som ikke var blevet behandlet med chelateringsmiddel. Stabiliteten af denne blanding målt og viste sig at være 4 minutter.

Eksempel 6.

20 En polymeriserbar acrylatmonomer fremstilledes ved omsætning af 2 mol hydroxyethylmethacrylat og 1 mol af et reaktionsprodukt af 2 mol toluendiisocyanat og 1 mol hydrogenet diphenyldimethylmethan. 100 vægtdele af denne monomer blandedes med 50 vægtdele dichlormethan og 15 vægtdele ethylendiamintetraeddikesyre. Blanding omrørtes i 72 timer i det væsentlige som beskrevet i ovenstående eksempler. Efter at chelateringsmidlet var udfældet, fjernedes væsken ved dekantering, og dichlormethan fjernedes ved fordampning.

25 6 vægtprocent af den behandlede acrylatmonomer sættes til en anaerob blanding, som i det væsentlige var identisk med de blandinger, der er beskrevet i eksempel 1 (med en stabilitet på 16 minutter). Stabiliteten af den færdige blanding målt og viste sig at være 19 minutter.

30 6% af samme acrylatmonomer, som ikke var blevet behandlet som beskrevet ovenfor, sættes til en del af den ovenfor nævnte anaerobe blanding. Stabiliteten af den færdige blanding målt og var 11 minutter.

35

Eksempel 7.

En anaerob blanding, som i det væsentlige var identisk med de blandinger, som er beskrevet i eksempel 1, fremstilledes, idet dog indholdet af benzosulfimid forøgedes til 1,6 vægtprocent. Blanding blandedes

straks med 5 vægtprocent ethylendiamintetraeddikesyre og omrørtes i 18 dage.

Ved slutningen af denne periode var blandingens stabilitet 60 minutter. Jernanalyser viste, at det samlede jernindhold var mindre end 0,1 milliontedel på vægtbasis.

Hærtningshastigheden for denne blanding under anaerobe betingelser bestemtes ved anvendelse af blandingen som et tætningsmiddel mellem en møtrik og en bolt. Hærtningshastigheden viste sig at være væsentlig større end for nogle af blandingerne fremstillet i ovenstående eksempler 1-6.

Eksempel 8.

En prøve af polyethylenglycoldimethacrylat opdeltes i tre portioner. Til den første portion sættes 10 vægtprocent frit svovl, og blandingen omrørtes ved stuetemperatur i 20 timer. Efter at svovlet var udfældet, fraskiltes det behandlede polyethylenglycoldimethacrylat ved dekantering.

Til den anden del af polyethylenglycoldimethacrylatet sættes 10 vægtprocent af en kationbytterharpiks af sulfonatgruppen, som var bragt på syreform. Blandingen omrørtes i 20 timer ved 65,5°C, hvorefter temperaturen igen bragtes ned på stuetemperatur, og ionbytterharpiksen fik lov at udfælde. Det behandlede polyethylenglycoldimethacrylat fraskiltes derpå ved dekantering.

Der fremstilledes tre anaerobe blandinger bestående af polyethylenglycoldimethacrylat indeholdende 3 vægtprocent cumenhydroperoxid, 0,2 vægtprocent benzosulfimid og 0,05 vægtprocent dimethylparatoluidin. Blanding A fremstilledes ud fra den ubehandlede del af polyethylenglycoldimethacrylatet, blanding B ud fra det svovlbehandlede polyethylenglycoldimethacrylat og blanding C ud fra det med ionbytterharpiks behandlede polyethylenglycoldimethacrylat. Stabiliteterne af de tre blandinger bestemtes og var følgende:

<u>Blanding</u>	<u>Stabilitet, minutter</u>
A	8
B	75
C	>75

Eksempel 9.

Prøver af polyethylenglycoldimethacrylat blandedes med 5 vægtprocent ethylendiamintetraeddikesyre i forskellige tidsrum ved to forskellige temperaturer. Efter behandlingen skiltes polyethylenglycoldimethacrylat-

prøverne fra de udfældede faste stoffer ved dekantering, og der fremstilledes anaerobe blandinger ved anvendelse af de samme bestanddele og i samme mængder som omtalt i eksempel 8. Stabiliteten af de forskellige blandinger bestemtes og var følgende:

5	Behandlingstid	Stabilitet efter	behandling (minutter)
	(timer)	ved 21°C	ved 65,5°C
	1	-	24
	4	25	35
	24	27	75

10

En kontrolprøve fremstillet ud fra ubehandlet polyethylenglycoldimethacrylat havde en stabilitet på 8 minutter.

Eksempel 10.

15 Til illustration af en anden fremgangsmåde til fraskillelse af det metalholdige bundfald, som er uopløseligt i polyethylenglycoldimethacrylatet, behandledes sidstnævnte med en 10 vægtprocent opløsning af tetra-

20 natriummethyldiamintetraeddikesyre og vand i et vægtforhold på 50:50. Blandingen omrørtes kraftigt i 1 time, hvorefter et vandlag bragtes til at udskille sig. En prøve udtoges fra polyethylenglycoldimethacrylat-

25 laget og anvendtes til dannelsen af en anaerob blanding under anvendelse af de samme bestanddele og samme mængder som beskrevet i ovenstående eksempel 8. Stabiliteten af blandingen viste sig at være 20 minutter, hvorimod stabiliteten af en kontrolprøve fremstillet ud fra ubehandlet polyethylenglycoldimethacrylat var 8 minutter.

Eksempel 11.

I dette eksempel behandledes forskellige prøver af polyethylenglycoldimethacrylat med 300 milliontedele af forskellige chelateringsmid-

30 ler. Midlet tilsattes i form af en 3 vægtprocent vandopløsning. Behandlingen foretoges ved 65,5°C i 1 time under moderat omrøring. Efter afkøling til stuetemperatur iagttoges et uopløseligt bundfald. De behandlede polyethylenglycoldimethacrylatprøver anvendtes derpå til fremstilling af anaerobe blandinger under anvendelse af de samme bestanddele

35 og de samme mængder som omtalt ovenfor i eksempel 8. Stabiliteterne af de forskellige blandinger, som er betegnet ved hjælp af det chelateringsmiddel, som anvendtes ved behandlingsprocessen, er anført nedenfor:

	<u>Chelateringsmiddel</u>	<u>Stabilitet (minutter)</u>
	Natriumacetylacetonat	19
	Natriumsalicylaldehyd	37
	Natrium-o-aminophenolat	>75
5	Dinatriumpyrocatechol	45
	Natriumquinolinolat	36

Yderligere chelateringsmidler anvendtes ved den ovenfor beskrevne prøve, idet dog blandingen af chelateringsmidlet og polyethylenglycol-dimethacrylatet fortsatte i 16 timer. De ved disse prøver opnåede resultater er anført nedenfor:

	<u>Chelateringsmiddel</u>	<u>Stabilitet (minutter)</u>
	Polyvinylalkohol	70
	Dinatriumdithioxamidat	32
15	Natriumdimethylglyoximat	28
	Natriumdiethyldithiocarbamat	>75

Eksempel 12.

Samme fremgangsmåde som anvendt i eksempel 11 anvendtes, idet dog blandingstiden var 1 time, og chelateringsmidlerne erstattedes af forbindelser, som dannede uopløselige metalsalte. I hvert enkelt tilfælde påvistes tilstedeværelsen af et uopløseligt bundfald på bunden af den behandlede polyethylenglycoldimethacrylatprøve efter afkøling til stuetemperatur. Stabiliteterne for de dannede anaerobe blandinger, som er betegnet ved angivelse af de anvendte behandlingsmidler, var følgende:

	<u>Behandlingsmiddel</u>	<u>Stabilitet (minutter)</u>
	Natriumthiosulfat	18
	Kaliumferricyanat	15
	Natriumcitrat	19
30	Natriumpyrophosphat	28
	Natriumsilikat	19
	Dinatriumoxalat	26
	Natriumcyanid	20
	Natriumstearat	17

35

Eksempel 13.

Hver anaerob blanding ifølge ovenstående eksempler 1-12, hvor hele blandingen eller en del heraf var behandlet og fremstillet i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse, undersøgte og viste sig at

være et effektivt anaerobt tætningsmiddel. Når blandingerne anbragtes på gevindet på en stålbolt, og bolten påførtes en tilsvarende møtrik, viste tætningsmidlet sig at hærde indenfor et kort tidsrum og binde møtrikken og bolten fast sammen.

- 5 Ydermere giver en anaerob blanding fremstillet og behandlet ifølge den foreliggende opfindelse en større hærdningshastighed, idet der kan anvendes større mængder polymerisationsacceleratorer sammenlignet med de kendte blandinger, som ikke er behandlet på denne måde. Særligt gode resultater opnåedes med blandinger, som indeholdt mindre end 0,05
10 milliontedel jern på vægtbasis i forhold til den færdige anaerobe blanding.

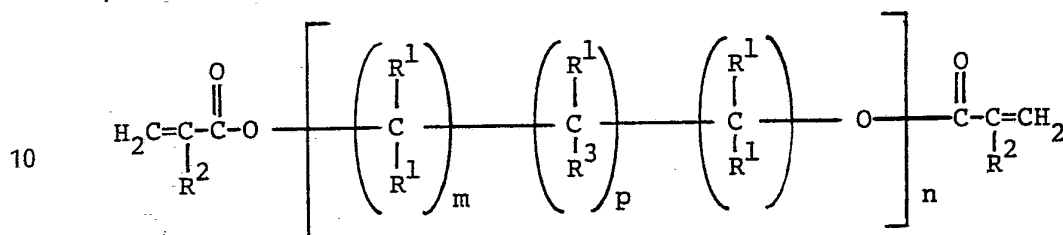
Mængden af jern i de i ovennævnte eksempler omtalte behandlede polymeriserbare blandinger lod sig ikke bestemme direkte ved kendte analytiske metoder, da der er tale om overordentligt små koncentrationer.

- Der blev derfor foretaget en fuldstændig fjernelse af frie metal-
15 ioner fra blandingerne ved hjælp af chelateringsmidler og derpå en fornyet kontrolleret tilsætning af jern til opnåelse af en koncentration, hvorved blandingeres stabilitet blev uacceptabelt lav. Det konstateredes, at når indholdet af frit jern forøgedes ud over 0,1 milliontedel på vægtbasis, faldt blandingeres stabilitet meget hurtigt.

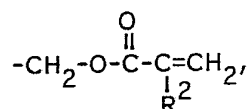
- 20 De ifølge eksemplerne opnåede stabilitetsresultater giver grundlag for at konkludere, at de fremstillede blandinger alle havde et jernindhold på under 0,1 milliontedel, og at de mindre stabile ubehandlede blandinger havde væsentligt højere jernkoncentrationer end 0,1 milliontedel.

P a t e n t k r a v .

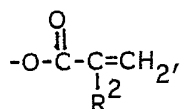
Væskeformig, anaerob polymeriserbar blanding til brug som klæbemiddel eller tætningsmiddel eller til fremstilling af støbte formstofgenstande og indeholdende én eller flere monomerer bestående af en acrylsyreester, en methacrylsyreester eller en polyacrylatester med formelen:



hvor R^1 betegner et hydrogenatom, en alkylgruppe indeholdende fra 1 til 4 carbonatomer, en hydroxyalkylgruppe indeholdende fra 1 til 4 carbonatomer eller



R^2 betegner et hydrogen- eller halogenatom eller en alkylgruppe indeholdende fra 1 til 4 carbonatomer, R^3 betegner et hydrogenatom, en hydroxygruppe eller



m betegner et helt tal på fra 1 til 15, n betegner et helt tal på fra 1 til 20, og p er 0 eller 1, et hydroperoxidinitieringsmiddel, en metalforurening samt eventuelt en polymerisationsaccelerator, kendes ved, at blandingen har et jernindhold på mindre end 0,1 milliontedel på vægtbasis.

Fremdragne publikationer:

Fransk patent nr. 1404000

USA patenter nr. 2917477, 3141869, 3300547.