

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 751124 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **751124**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.04.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **16.04.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **20.10.1975**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

19.04.1974 SE 7495343

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Unifos Kemi AB, Box 44 Stenungsund, Sverige, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Hedblom, Mats-Olov, Sverige, SVERIGE, (SE)

2 • Sultan, Sven Gilbert, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Pienpainepolyeteenikoostumus

Lågtryckspolyetenkompositon

L 4

Pienpaine-polyeteenikoostumus, - Lågtryckspolyetenkomposition *joka sisältää fosforihappojohdannaisia*
innehåller
fosfor syrerderivat

Tämä keksintö koskee polyeteenikoostumusta. Keksintö koskee erityisesti pienpaine-polyeteenikoostumusta, jolla on pienempi taipumus viskositeettikasvuun kuumatyöstettäessä.

Polyolefiinien kuumatyöstön yhteydessä lisätään usein antioksidantteja termisesti oksidatiivisen hajoamisen vastustamiseksi josta mm seuraa että viskositeetti saattaa laskea.

Pienpaine-polyeteenin kuumatyöstössä esiintyy sitävastoin joskus viskositeetin kasvua joka johtuu polymeerimolekyylien välisestä ristikytkenästä, joka ilmenee keskimääräisen molekyylipainon nousuna ja/tai korkeamolekulaarisen osuuden kasvuna. Tämä viskositeetin kasvu saattaa aiheuttaa sen että energian tarve suurenee ainetta myöhemmin muutettaessa kaupallisiksi tuotteiksi, kuten putkiksi, pulloiksi, kalvoksi, langaksi, nauhaksi, suulakepuristetuiksi profiileiksi, ruiskuvaletuiksi ja muottiinpuhalletuiksi esineiksi jne. Tällaisen viskositeettikasvun aiheuttamia negatiivisia vaikutuksia, kuten suurempi energiantarve, suuremmista hiertovoimista johtuva mekaaninen hajoaminen ja kapasiteetin pieneneminen, voitaisiin rajoittaa nostamalla työstölämpötilaa. Tällainen lämpötilan nousu on kuitenkin vähemmän sopiva johtuen polymeerin taipumuksesta muut-

taa väriään, pahan hajun syntymisestä tai siitä että polymeerissä olevilla lisäaineilla on kriittinen hajoamislämpötila, jota ei voida ylittää, tai kuumatyöstö- vast. muuntamislaitteiston lämmityskapsiteetin asettamista rajoituksista.

Edellä mainittu viskositeetin kasvu kuumatyöstettäessä tulee sitä selvemäksi mitä suurempi molekyylipaino pienpainepolyeteenillä on. Pienpainepolyeteenin kehitys uusia käyttöaloja varten on viime vuosina siirtynyt yhä suurempiin molekyylipainoihin. Koska viskositeetin kasvu on enemmän korostunut korkean molekyylipainon omaavan pienpainepolyeteenin ollessa kysymyksessä ovat tällaisten laatujen kuumatyöstöön liittyvät käytännön vaikeudet kasvaneet yhä enemmän ja enemmän.

Niinpä on tiettyjen korkeamolekulaaristen laatujen ollessa kysymyksessä mahdotonta sisällyttää lisäaineita tavanomaisella kuumatyöstötekniikalla. Ratkaisuna käytetään tällöin menetelmiä joiden mukaan lisäaineet sekoitetaan kuivina polymeerin sulamislämpötilaa alhaisemmassa lämpötilassa, mistä mm seuraa näiden epähomogeeninen sekoittuminen. Mutta myös jos tällainen kuivasekoitettu pienpainepolyeteeni myöhemmin muutetaan esimerkiksi säiliöiksi muottiinpuhalluslaitoksessa, molekyylipaino kasvaa valmiissa säiliössä verrattuna lähtöpolymeeriin johtuen itse muottiinpuhallusprosessin aikana tapahtuvasta ristikytkenästä.

Yritykset tämän viskositeettikasvun estämiseksi lisäämällä tavanomaisia antioksidantteja tai muita tunnettuja lisäaineita ovat osoittaneet ettei mitään huomattavaa vaikutusta aikaansaada. Tämä voidaan tulkita siten että tavanomaiset antioksidantit eivät pysty estämään yleensä vapaiden radikaalien aiheuttamia ristikytken-täreaktioita.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti on yllättävästi todettu että korkeamolekulaarisen pienpainepolyeteenin viskositeetin kasvua voidaan huomattavassa määrin estää lisäämällä tiettyjä fosfonihappojohdannaisia. Keksintö koskee siis korkeamolekulaarisia pienpainepolyeteenikoostumuksia jotka sisältävät alkyylifosfonihappoa tai sen monoesteriä.

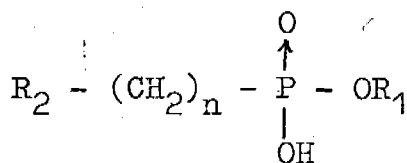
Nyt ko koostumusten suurin etu on että korkeamolekulaarista pienpainepolyeteeniä voidaan työstää viskositeetin pysyessä pääasiassa muuttumattomana tavanomaisessa kuumatyöstölaitteistossa. Toinen huomattava etu on että korkeamolekulaarinen pienpainepolyeteeni ylipäänsä voidaan muuttaa kaikkia tarpeellisia lisäaineita sisältäväksi granulaatiksi mikä lopullisessa käyttövaiheessa, esim. suurien yksityiskohtien muottiinpuhalluksessa, johtaa tuotantokapa-

siteetin noin 30%:n nousuun verrattuna sellaisen jauhemaisen aineen käyttöön jossa lisäaineet on lisätty kuivasekoittamalla. Näiden koostumusten toinen etu on että fosfonihappojohdannaiset eivät aiheuta mitään huomattavia värinmuutoksia polymeerissä. Etuja ovat lisäksi että niitä voidaan käyttää niin alhaisissa konsentraatioissa ettei ole voitu havaita mitään epäkohtia johtuen niiden hikoilusta polymeeristä, että niitä on helppo sisällyttää polymeeriin ja että ne ovat verraten helposti syntetisoitavissa.

Polyeteeniteknologiassa käytetään sulatusindeksiä molekyyli-painon mittana. Korkeaan sulatusindeksiin liittyy alhainen molekyyli-paino ja alhainen viskositeetti. Korkeamolekulaarisella pienpaine-polyeteenillä tarkoitetaan keksinnön mukaisesti polymeeriä jonka sulatusindeksi on pienempi kuin 1,0 g/10 min. (ASTM D-1238, 2,16 kg:n paino), mieluummin pienempi kuin 0,5 g/10 min., mikä pääasiassa vastaa keskimääräistä molekyyli-painoa yli 110.000, mieluummin yli 150.000.

Keksinnön mukaiset pienpaine-polyeteenikoostumukset sisältävät vähintään 0,001 paino-%, polymeeristä laskettuna, fosfonihapon johdannaista. Mitään ylärajaa on vaikea asettaa koska tietyn vaikutuksen aikaansaamiseksi tarvittava konsentraatio riippuu polymeerin sisältämisestä epäpuhtauksista. Erittäin suuret konsentraatiot, noin 5-25%, saattavat tulla kysymykseen nk. masterbatch'eissa, jotka myöhemmin laimennetaan haluttuun konsentraatioon sillä polymeerillä jota on tarkoitus suojata viskositeetin kasvulta. Käytetään mieluummin 0,005-0,5 paino-% fosfonihappojohdannaista.

Ristikytchentää vastustavana aineena käytetään keksinnön mukaisesti alkyylifosfonihappoa tai sen monoesteriä. Näitä fosfonihappojohdannaisia on aikaisemmin ehdotettu käytettäväksi tavanomaisina antioksidantteina termistä oksidatiivista hajoamista vastaan alhais-molekulaarisessa polyeteenissä ja ne voidaan havainnollistaa seuraavalla yleisellä kaavalla



jossa R_1 ja R_2 , toisistaan riippumatta, tarkoittavat vetyä, suoraa tai haarautunutta, enintään 30 hiiliatomia sisältävää alkyyli-ryhmää, tai aryyli-ryhmää tai bentsyyli-ryhmää, joka on substituoitu hydroksiryhmällä ja yhdellä tai kahdella, enintään 6 hiiliatomia sisältävällä

alempialkyyli-ryhmällä, ja jossa n on 1-10.

R_1 tarkoittaa mieluummin suoraa tai haarautunutta, enintään 22 hiiliatomia sisältävää alkyyli-ryhmää, R_2 4-hydroksi-di-3,5-alempialkyyli-fenyyli-ryhmää ja n lukua 1.

Esimerkkeinä sopivista substituentteista R_1 voidaan mainita: vety, metyyli-, etyyli-, propyyli-, butyyli-, amyyli-, 2-etyyli-, heksyyli-, lauryyli-, setyyli-, tai stearyyli-ryhmä. Lisäksi ovat alempialkyyli-ryhmät substituentissa R_2 mieluummin tertiäärisiä butyyli-ryhmiä.

Esimerkkeinä sopivista fosfonihappojohdannaisista voidaan mainita: O-etyyli-(4-hydroksi-3,5-di-tert.butyli-bentsyyli)-fosfonihappo, O-(2-etyyli-heksyyli)-(4-hydroksi-3,5-di-tert.butyli-bentsyyli)-fosfonihappo, O-stearyyli-(4-hydroksi-3,5-di-tert.butyli-bentsyyli)-fosfonihappo, (4-hydroksi-3,5-di-tert.butyli-bentsyyli)-fosfonihappo, O-(4-hydroksi-3,5-di-tert.butyli-bentsyyli)-(4-hydroksi-3,5-di-tert.butyli-bentsyyli)-fosfonihappo, O-amyyli-amyyli-fosfonihappo tai O-stearyyli-stearyyli-fosfonihappo.

Pienpainepolyeteenillä tarkoitetaan keksinnön mukaisesti eteenin homopolymeerejä tai eteenin kopolymeerejä enintään 20 mooli-%:n kanssa α -olefiineja, kuten propeenä, buteenä, penteenä, hekseenä jne.

On selvää että keksinnön puitteisiin kuuluvat myös ne suoritusmuodot, joiden mukaan koostumukset tunnetulla tavalla sekoitetaan muiden polymeerityyppien kanssa, kuten pienpainepolyeteenin kanssa, jonka sulatusindeksi on suurempi kuin 1,0 g/10 min., polypropeenin tai homopolymeerien tai eteenin tai etyyliakrylaatin, butyyliakrylaatin, vinyylisetaatin jne. kopolymeerien muodossa olevan korkeapainepolyeteenin kanssa.

Keksinnön mukaiset koostumukset voivat myös sisältää muita tunnettuja lisäaineita, kuten pigmenttiä, voiteluainetta, päästöainetta, antioksidantteja, UV-stabilisaattoreita, ^{vaahdotus} käyteainetta, peroksiedeja jne.

Koostumukset valmistetaan tunnetulla tavalla, esimerkiksi sekoittamalla fosfonihappojohdannaiset jauhemaiseen pienpainepolyeteeniin, lisäämällä nämä suoraan korkeamolekulaarisen pienpainepolyeteenin sulaan tai "masterbatch'in" kautta tunnetun kompaundilaitteiston avulla, esim. jatkuvasti tai jaksottaisesti toimivien vaivauskoneiden, yksi- tai moniruuvisuulakepuristimien jne. avulla.

Keksintöä havainnollistetaan seuraavissa suoritus-esimerkeissä jotka eivät kuitenkaan ole tarkoitettut rajoittamaan sitä. Ilmoitetut prosentit tarkoittavat painoprosentteja polymeeristä laskettuna.

Esimerkeissä suoritetaan vertailu tunnettuihin lisäaineisiin ja merkinnät tarkoittavat:

- AO I: oktadekyyli-3-(3',5'-di-tert.butyyli-4'-hydroksifenyyli)-propionaatti
- AO II: tetrakis-/metyleeni-3-(3',5'-di-tert.butyyli-4'-hydroksifenyyli)-propionaatti/-metaani
- AO III: 4,4'-tiobis-(6-tert.butyyli-m-kresoli)
- AO IV: N,N'-di- β -naftyyli-p-fenyleenidiamiini
- AO V: 2,6-di-tert.butyyli-p-kresoli
- AO VI: kalsium-bis-(0-etyyli-3,5-di-tert.butyyli-4-hydroksibentsyyli-fosfonaatti)
- AO VII: distearyylipentaerytritolidifosfiitti
- AO VIII: trisnonyylifenyylifosfiitti

Esimerkki 1

Pienpaine-polyeteeniä jolla oli vaihteleva molekyylipaino määritetty sulatusindeksinä, ASTM D-1238:n mukaan, 2,16 kg:n paino, sekoitettiin 0,05 %:n kanssa AO I:tä nk. Banbury-vaivauslaitteessa 210°C:n sulatuslämpötilassa, minkä jälkeen sulatusindeksi määritettiin uudestaan:

Keskimääräinen mol. paino M_w	a	b	Ristikytkentä kerroin (a/b)
	Sulatusindeksi ennen sekoittamista (g/10 min)	Sulatusindeksi sekoittamisen jälkeen (g/10min)	
62.000	11,0	11,0	1,0
70.000	7,7	7,0	1,1
110 000	1,0	0,5	2,0
150.000	0,5	0,1	5,0
250.000	0,1	0,01	10

Tämä esimerkki osoittaa että ristikytkentä on huomattavasti selvempi korkean molekyylipainon ts. alhaisen sulatusindeksin omaavassa pienpaine-polyeteenissä.

Esimerkki 2

Korkeamolekulaarista pienpaine-polymeeriä, joka oli valmistettu leijukerroksessa ja jonka tiheys oli 954 kg/m³ ja sulatusindeksi 0,10 g/10 min. ASTM D-1238:n mukaan, 2,16 kg:n paino, sekoitettiin eri kaupallisten antioksidanttien kanssa nk. Banbury-vaivauslaitteessa 210°C:n sulatuslämpötilassa, minkä jälkeen sulatusindeksi määritettiin:

Sulatusindeksi (g/10 min)

Ilman lisäystä	< 0,01
0,05 % AO I	0,01
0,05 % AO II	0,01
0,05 % AO III	0,02
0,05 % AO IV	0,02
0,05 % AO V	0,01

Tämä esimerkki osoittaa että tavanomaiset antioksidantit eivät missään huomattavassa määrin estä sulatusindeksin alenemista korkean molekyyllipainon omaavassa pienpainepolyeteenissä.

Esimerkki 3

Esimerkin 2 menetelmän mukaan sekoitettiin fosforipitoisia antioksidantteja esimerkin 2 mukaiseen pienpainepolyeteeniin:

	Sulatusindeksi (g/10 min) (ASTM D-1238, 2,16 kg:n paino)
Ilman lisäystä	< 0,01
0,05 % AO VI	< 0,01
0,05 % AO VII	0,02
0,05 % AO VIII	0,02

Tämä esimerkki osoittaa että fosforipitoiset lisäaineet eivät yleensä missään huomattavassa määrin estä sulatusindeksin alenemista.

Esimerkki 4

Esimerkin 2 menetelmän mukaan sekoitettiin erilaisia fosfonihappojohdannaisia esimerkin 2 mukaiseen pienpainepolyeteeniin.

	Sulatusindeksi (g/10 min) (ASTM D-1238, 2,16 kg:n paino)
Ilman lisäystä	< 0,01
0,05 % 0-etyyli-(3,5-di-tert.butyyli-4-hydroksibentsyyli)-fosfonihappoa (A)	0,08
0,05 % 3,5-di-tert.butyyli-4-hydroksibentsyylifosfonihappoa (B)	0,09

Tämä esimerkki osoittaa että keksinnön mukaiset fosfonihappojohdannaiset tehokkaasti estävät sulatusindeksin alenemisen kuuma-työstettäessä.

Esimerkki 5

Esimerkin 2 menetelmän mukaan lisättiin fosfonihappojohdannaisen A (esimerkistä 4) ja antioksidantin AO I seosta esimerkin 2

pienpainepolyeteeniin.

	Sulatusindeksi (g/10 min) (ASTM D-1238, 2,16 kg:n paino)
Ilman lisäystä	< 0,01
0,02 % fosfonihappojohdannaista A	0,07
0,05 % fosfonihappojohdannaista A	0,08
0,02 % AO I	0,01
0,05 % AO I	0,01
Seosta, jossa on 0,05 % fosfoni- happojohdannaista A ja 0,05 % AO I	0,10

Tämä esimerkki osoittaa että keksinnön mukaiset fosfonihappojohdannaisten myös yhdessä tavanomaisen fenolisen antioksidantin kanssa tehokkaasti estävät sulatusindeksin alenemisen.

Esimerkki 6

Esimerkin 1 menetelmän mukaan sekoitettiin eri sulatusindeksin omaavaa pienpainepolyeteeniä fosfonihappojohdannaisten A (esimerkistä 4) kanssa AO I:n asemesta esimerkin 1 mukaan.

a	b	c
Sulatusindeksi ennen sekoittamista	Sulatusindeksi sekoit- tamisen jälkeen	Ristikytkentä- kerroin (a/b)
11,0	11,0	1,0
7,7	7,7	1,0
1,0	0,9	1,1
0,5	0,45	1,1
0,1	0,08	1,25

Tämä esimerkki osoittaa että fosfonihappojohdannaistella A on voimakkaasti stabiloiva vaikutus verrattuna AO I:een alhaisissa sulatusindekseissä (korkeissa molekyylipainoissa) kun taas vaikutus korkeissa sulatusindekseissä on suurin piirtein sama fosfonihappojohdannaistelle A ja AO I:lle, mikä ilmenee verrattaessa esimerkin 1 kanssa.

Esimerkki 7

Esimerkin 2 menetelmän mukaan lisättiin fosfonihappojohdannaista A (esimerkki 4) seokseen, jossa oli 50 % pienpainepolyeteeniä (tiheys 959 kg/m^3 , sulatusindeksi 0,10 g/10 min) ja 50 % korkeapainepolyeteeniä (tiheys 922 kg/m^3 , sulatusindeksi 0,5/10 min).

Sulatusindeksi (g/10min)
(ASTM D-1238, 2,16 kg:n paino)

Ilman lisäystä	0,10
0,05 % AO I	0,20
0,05 % fosfonihappojohdannaisista A	0,28

Tämä esimerkki osoittaa että keksinnön mukaiset fosfonihappojohdannaiset estävät sulatusindeksin alenemisen myös korkeamolekulaarisen pienpainepolyeteenin ja toisen polymeerin seoksessa.

Esimerkki 8

Pienpainepolyeteenijauhetta (tiheys 954 kg/m^3 ja sulatusindeksi 0,05 g/10 min) joka oli valmistettu leijukerroksessa kuivasekoitettiin antioksidantin vast. fosfonihappojohdannaisen kanssa. Tästä seoksesta muottiinpuhallettiin 60 litran vetoisia astioita tähän tarkoitukseen sopivassa laitteistossa minkä jälkeen sulatusindeksi määritettiin astioista otetuissa näytteissä.

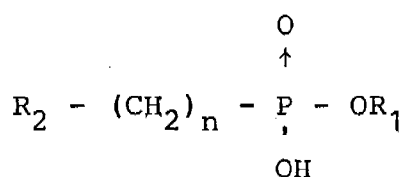
Sulatusindeksi (g/10 min)
ASTM D-1238, 2,16 kg:n paino

Ilman lisäystä	<< 0,01
0,1 % AO I	<< 0,01
0,1 % fosfonihappojohdannaisista A	0,03

Tämä esimerkki osoittaa että keksinnön mukaiset fosfonihappojohdannaiset tehokkaasti estävät sulatusindeksin alenemisen muottiinpuhallettaessa astioita kuivasekoitetusta korkeamolekulaarisesta pienpainepolyeteenistä.

Patenttivaatimukset:

1. Pienpainepolyeteenikoostumus, jolla on pienennetty taipumus viskositeettikasvuun kuumatyöstössä, t u n n e t t u siitä, että se on pienpainepolyeteeniä, jonka sulatusindeksi ASTM D-1238:n mukaan, 2,16 kg:n paino, on alle 1,0g/10 min ja että se sisältää vähintään 0,001 p-%, polymeeristä laskettuna, fosfonihappojohdannaisista, jonka yleinen kaava on

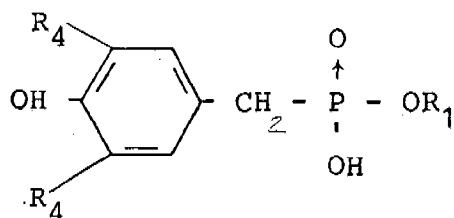


jossa R_1 ja R_2 , toisistaan riippumatta tarkoittavat vetyä, suoraa tai haarautunutta, enintään 30 hiiliatomia sisältävää alkyyli ryhmää tai aryyli ryhmää, joka on substituoitu hydroksyryhmällä ja yhdellä tai kahdella enintään 6 hiiliatomia sisältävällä alempialkyyli ryhmällä, ja n on 1-10.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että fosfonihappojohdannaisen määrä on suurempi kuin 0,005 paino-% polymeeristä laskettuna.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että pienpainepolyeteenin sulatusindeksi ASTM D-1238:n mukaan, 2,16 kg:n paino, on alle 0,5 g/10 min.

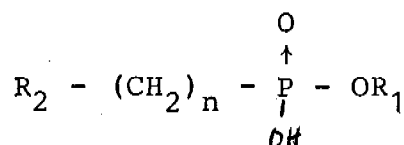
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että fosfonihappojohdannaisella on yleinen kaava



jossa R_1 tarkoittaa vetyä tai suoraa tai haarautunutta, enintään 22 hiiliatomia sisältävää alkyyli ryhmää ja R_4 enintään 6 hiiliatomia sisältävää alempialkyyli ryhmää, mieluummin tertiääristä butyyli ryhmää.

Patentkrav:

1. Lågtryckspolyetenkomposition med minskad benägenhet för viskositetsökning vid varmbearbetning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innefattar lågtryckspolyeten med smältindex enligt ASTM D-1238, 2,16 kg vikt, understigande 1,0 g/10 min och minst 0,001 viktprocent, räknat på polymeren, av ett fosfonsyraderivat med den allmänna formeln

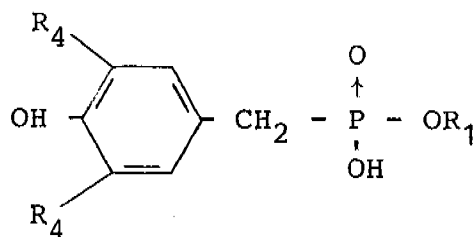


där R_1 och R_2 oberoende av varandra betecknar väte, en rak eller grenad alkylgrupp innehållande upp till 30 kolatomer eller en arylgrupp substituerad med en hydroxygrupp och en eller två lågalkylgrupper innehållande upp till 6 kolatomer och där $n = 1-10$.

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden fosfonsyraderivat överstiger 0,005 viktprocent räknat på polymeren.

3. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att smältindex för lågtryckspolyeten enligt ASTM D-1238, 2,16 kg vikt, understiger 0,5 g/10 min.

4. Komposition enligt något av föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att fosfonsyraderivatet har den allmänna formeln



där R_1 betecknar väte eller en rak eller grenad alkylgrupp innehållande upp till 22 kolatomer och där R_4 betecknar en lågalkylgrupp innehållande upp till 6 kolatomer, företrädesvis en tertiär butylgrupp.

HYV. NAHT

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige P 195 224 (39 b 22/06)

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

15.4.82 Erkki Kairinen

Allekirjoitus