



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64181

C (45) Patenti lyönnäy 10 10 1983

Patent meddelat

(51) Kv.lk. 3/Int.Cl. 3 C 08 L 27/16

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning 761420
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 20.05.76
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 20.05.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 24.11.76
(44) Nähtäväksi panon ja kuul. julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.06.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 23.05.75
Japani-Japan(JP) 61571/75
Toteennäytetty-Styrkt

(71) Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, No. 8, Horidome-cho 1-chome,
Nihonbashi, Chou-ku, Tokyo, Japani-Japan(JP)

(72) Kunizoh Kidoh, Iwaki-shi, Fukushima-ken, Yoshio Kudo, Iwaki-shi,
Fukushima-ken, Fujio Suzuki, Iwaki-shi, Fukushima-ken, Japani-Japan(JP)

(74) Antti Impola

(54) Polyvinylideenifluoridi- tai vinylideenifluoridi-sekapolymeraatti-
seokset, joilla on erinomainen valonläpäisykyky - Polyvinylidenfluorid-
eller vinylidenfluorid-kopolymeratblandningar med utmärkt ljusgenom-
släppande förmåga

Keksinnön kohteena on polyvinylideenifluoridi- tai vinylideeni-
fluoridi-sekapolymeraattiseos, jolla on erinomainen valonläpäisykyky
aallonpituuksien laajalla alueella alkaen ultraviolettisäteilystä ai-
na näkyvään säteilyyn asti.

Polyvinylideenifluoridin (josta seuraavassa käytetään lyhennet-
tä "PVDF") kiteisyysaste ja kiteytymisnopeus ovat yleensä suuret vala-
mishetkenä. Kun yleensä PVDF:a sulatetaan valamisen aikana, kehittyy
muodostuneessa sulatteessa α -tyyppisiä kiteitä, joilla on sferoliit-
tinen rakenne, joka sisältää suhteellisen suuria kiteitä, joiden koko
on rajoissa useita mikrometrejä...kymmeniä mikrometrejä. Täten saadulla
muotoillulla tuotteella on näin ollen erittäin huono valonläpäisykyky
aallonpituuksien laajalla alueella alkaen ultraviolettisäteilystä
infrapunasäteilyyn asti. Vaikka PVDF:lla sellaisenaan on erinomainen
valonläpäisykyky, ei tämä ominaisuus pääse vaikuttamaan täydellisesti
PVDF:a valettaessa.

Tähän asti on seuraavassa lueteltuja menetelmiä (1)...(5) ehdo-
tettu PVDF:sta muotoiltujen tuotteiden valonläpäisykyvyn (eli läpinä-
kyvyyden) parantamiseksi:

(1) Menetelmä, jonka mukaan PVDF valetaan siten, että läsnä on lisät-
tyä ainetta, joka kykenee muodostamaan kideytimiä.

(2) Menetelmä, jonka mukaan PVDF-sulate äkkijäähdytetään muotoilun
aikana.

(3) Menetelmä, jonka mukaan PVDF:a muotoilemalla saatu muotoiltu esine suunnataan venyttämällä, ennen kuin sen annetaan jähmettyä.

(4) Menetelmä, jonka mukaan PVDF sekoitetaan polymetyylimetakrylaattiin (josta seuraavassa käytetään lyhennettä "PMMA"), ja muotoillaan täten saatu seos.

(5) Menetelmä, jonka mukaan PVDF sekoitetaan polyvinyylifluoridiin ja saatu seos muotoillaan.

Menetelmän (1) mukaan käytetään kuitenkin epäorgaanista tai orgaanista ainetta, kuten kaliumkloridia, kaoliinia tai flavantronia kidesydämiä muodostavana aineena, mutta tämä aine ei kykene sekoittumaan PVDF:iin riittävän tasaisesti, joten se sellaisenaan esiintyy vieraana aineena PVDF:ssa. Täten saadun muotoillun esineen haittana on, että se saa lisäaineen antaman värin, menettää PVDF:lle ominaisen lämpöstabiliteetin, ja erikoisesti turmeltuu vakavasti lyhytaaltoisen ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta, jonka aallonpituudet ovat rajoissa 280 μm ...350 μm . Menetelmä (1) kykenee kylläkin parantamaan valonläpäisykykyä näkyvällä alueella, mutta haittana on, että se ei kykene parantamaan muotoillun PVDF-tuotteen valonläpäisykykyä jäljellä olevalla alueella. Menetelmän (2) haittana on, että sen avulla valmistettu muotoiltu tuote muuttuu ajan mittaan läpinäkymättömäksi, koska esineen sisätila vähitellen kiteytyy sellaisten tekijöiden kuten muotoillun esineen käyttölämpötilan vaikutuksesta. Esim. sellaisen muotoillun tuotteen kuten ruiskupuristetun kalvon tai levyn valonläpäisykyky on suhteellisen edullinen valmistusajankohtana. Käytettäessä tätä tuotetta paikassa, jossa se joutuu alttiiksi auringonvalolle pitkähkön aikaa, esiintyy kuitenkin suoran auringonvalon vaikutuksesta lämpötilahystereesisilmiö, mikä vähitellen johtaa tuotteen kiteytymiseen. Tämän seurauksena tuotteen valonläpäisykyky huononee vakavasti aallonpituuksien laajalla alueella alkaen ultraviolettisäteilystä aina infrapunasäteilyyn asti, ja läpinäkyvyys häviää mahdollisesti jopa kokonaan. Menetelmää (3) sovellettaessa voidaan muotoiltuna tuotteena ainoastaan valmistaa kalvoja ja levyjä. Lisäksi menetelmään sisältyvä venytyskäsittely johtaa molekyylien suuntautumiseen muotoillussa tuotteessa. Näiden tuotteiden haittana on tästä syystä, että niiden fysiikkaaliset ominaisuudet vaihtelevat suuntauksesta johtuen eri suunnissa ja niiden repimislujuus huononee. Menetelmän (4) mukaan on PVDF:iin sekoitettava vähintään 25 paino-% PMMA:a, jotta valmistetut tuotteet olisivat riittävän läpinäkyviä aallonpituuksien laajalla alueella, mukaanluettuna näkyvän säteilyn alue. Suuren PMMA-sisällön takia

PVDF:n luontaiset ominaisuudet, kuten kemiallinen kestävyys, lämmönkestoisuus, jäykkyys ja tulenkestoisuus vahingoittuvat, samoin kuin mekaaniset ominaisuudetkin. Tämän menetelmän avulla valmistettujen muotoiltujen tuotteiden haittana on näin ollen niiden huononeminen vanhenemisen takia. Menetelmän (5) mukaisten muotoiltujen tuotteiden haittana on niiden puuttuva lämpöstabiliteetti sekä läpinäkyvyys, koska polyvinyylifluoridin lämpöstabiliteetti on huono eikä se tyydyttävästi sopeudu PVDF:iin.

US-patentin 3.524.906 kohteena on erittäin läpinäkyvän hartsin valmistaminen sekoittamalla sekoitettua hartsia polyvinyylifluoridin kanssa, joka hartsi muodostuu sekapolymeraatista, jossa on enemmän kuin 95 paino-% metyylietakrylaattiyksikköjä ja joka sisältää toisen sekapolymeraatin, jossa on enemmän kuin 95 paino-% etyyliakrylaattiyksikköjä. Näin valmistetulla hartsilla on kuitenkin huono kemiallinen vastustuskyky ja se on huonosti syttyvää, koska hartsi muodostuu pääasiallisesti sekoitetusta sekapolymeraatista, joka sisältää metyylietakrylaattisekapolymeraatin ja etyyliakrylaattisekapolymeraatin.

US-patentti 3.253.060 esittää polyvinylideenifluoridin ja polymetyylietakrylaatin seoksen, jossa polymetyylietakrylaatin määrä on 1-25 paino-% täten valmistetusta sekoituksesta. Vaikka seoksen tarkoituksena on tehdä helpommaksi polyvinylideenifluoridin valaminen muottiin, tällainen määrä polymetyylietakrylaattia ei voi saada aikaan erittäin läpinäkyviä valettuja kappaleita, jotka ovat tämän keksinnön kohteena. Toisaalta seos, joka sisältää enemmän kuin 20 paino-% polymetyylietakrylaattia on huono syttymään (kts. vertailu esimerkkeihin 2 ja 3 US-patentin No. 3.253.060 taulukossa 1).

Tämän keksinnön kohteena on näin ollen sellaisen polyvinyylifluoridi- tai vinylideenifluoridi-sekapolymeraattiseoksen aikaansaaminen, jolla on erinomainen valonläpäisykyky aallonpituuksien laajalla alueella, ja joka samalla tyydyttävästi pysyttää sellaisinaan PVDF:n erilaiset ominaisuudet.

Keksinnön tämä ja muut kohteet selitetään seuraavassa lähemmin.

Tekniikan nykytason perusteella hakija on tutkinut mahdollisuuksia aikaansaada sellainen polyvinylideenifluoridi- tai vinylideenifluoridi-sekapolymeraattiseos, jolla on erinomainen valonläpäisykyky, mutta jolla ei ole nykyisen tekniikan mukaisia erilaisia haittoja.

Näiden tutkimusten tuloksena on havaittu, että nämä vaatimukset voidaan täyttää käyttämällä seosta, johon on sisällytetty määrättyä sekapolymeraattimateriaalia suhteessa, joka lankeaa PVDF:n tai vinylideenifluoridi-sekapolymeraatin määrätylle alueelle. Keksintö perustuu tähän havaintoon.

Keksinnön mukaan saadaan polyvinylideenifluoridiseos tai vinylideenifluoridisekapolymeraattiseos, joka sisältää PVDF:a tai vinylideenifluoridi-sekapolymeraattia sekä sekapolymeraattimateriaalia, jossa on vinyylifluoridimonomeeriä ja vähintään yhtä akrylaattimonomeeriä, joka on valittu alkyliakrylaattien ja alkyylimetakrylaattien joukosta.

Tämän keksinnön mukaan käytettävä PVDF on vinylideenifluoridin homopolymeraattia. Keksinnön mukaan käytettävä vinylideenifluoridisekapolymeraatti (josta seuraavassa käytetään nimitystä "VDF-sekapolymeraatti") on vinylideenifluoridin sekapolymeraatti muiden fluoripitoisten alkyleenimonomeerien kanssa, jolloin pääkomponenttina on vinylideenifluoridi (jota on vähintään 90 paino-%). Esimerkkeinä fluoripitoisista alkyleenimonomeereistä mainittakoon vinyylifluoridi, monokloori-trifluorietyyleeni, trifluorietyyleeni, tetrafluorietyyleeni, fluorikloorivinyliideeni, difluoridikloorietyyleeni, difluori-monokloorietyyleeni, heksafluoripropyyleeni ja pentafluoripropyyleeni.

Vinyylifluoridin ja alkyliakrylaattien ja alkyylimetakrylaattien joukosta valitun vähintään yhden akrylaattimonomeerin sekapolymeraatti sisältää 99...40 paino-% vähintään yhtä mainittua akrylaattimonomeeriä ja 1...60 paino-% vinyylifluoridimonomeeriä. Sopivasti sekapolymeraatti sisältää 80...60 paino-% mainittua vähintään yhtä akrylaattimonomeeriä ja 20...40 paino-% vinyylifluoridimonomeeriä. Tällaisen seoksen sekapolymeraattimateriaali voi olla tyyppiä, joka on valmistettu suspensiopolymeroimalla, emulsiopolymeroimalla, oksaspolymeroimalla tai soveltamalla jotain muuta sopivaa polymerointimenetelmää. Sekapolymeraattimateriaalin esimerkkeinä mainittakoon alkyliakrylaatin ja vinyylifluoridin sekapolymeraatti, alkyylimetakrylaatin ja vinyylifluoridin sekapolymeraatti ja alkyliakrylaatin, alkyylimetakrylaatin ja vinyylifluoridin terpolymeraatti. Alkyliakrylaattien ja alkyylimetakrylaattien alkyyliryhmät ovat alempia alkyyliryhmiä, joissa on 1...4 hiiliatomia, sopivasti metyyli- tai etyyliryhmiä.

Keksinnön mukainen seos sisältää 99...50 paino-% PVDF:a tai VDF-sekapolymeraattia ja 1...50 paino-% vinyylifluoridimonomeerin ja alkyliakrylaattien ja alkyylimetakrylaattien joukosta valitun vähintään

yhden akrylaattimonomeerin sekapolymeraattia. Jotta seos sopivasti pystyttäisi PVDF:n ominaisuudet, kuten kemiallisen kestäkyvyn ja tulenkestoisuuden, ei PVDF:iin tai VDF-sekapolymeraattiin sopivasti lisätä enempää kuin 15 paino-% tätä sekapolymeraattimateriaalia. Edellä selitetyllä tavalla valmistetun keksinnön mukaisen seoksen valonläpäisykyky on erinomainen, joten se läpäisee ultraviolettisäteilyä (kykenee läpäisemään enemmän kuin 60 % fysiologisesti aktiivista ultraviolettisäteilyä, jonka aallonpituudet ovat 280...380 μm , jota tavanomainen muovikalvo ei läpäise), näkyvää säteilyä (kykenee läpäisemään yli 80 % näkyvästä säteilystä) ja infrapunasäteilyä (kykenee läpäisemään yli 90 % infrapunasäteilystä, jonka aallonpituus on alueella 800...1400 μm). Samalla tämän tuotteen ominaisuudet, kuten kemiallinen kestäkyky ja lämmönkestoisuus ovat erinomaiset, joten seosta voidaan käyttää moniin eri tarkoituksiin. Niinpä keksinnön mukaista seosta voidaan käyttää putkien, venttiilien ja muiden senkaltaisten teollisuustuotteiden valmistamiseksi, joilla on erinomainen kemiallinen kestäkyky, lämmönkestoisuus ja läpinäkyvyys, ja edelleen levyinä ja kalvoina, jotka erinomaisesti läpäisevät ultraviolettisäteilyä, jotka hidastavat liekkien etenemistä ja ovat säänkestäviä, minkä lisäksi keksinnön mukaisesta seoksesta valmistetut filamentit ovat läpinäkyviä. Keksinnön mukaisesta seoksesta voidaan sopivasti valmistaa levyjä tai kalvoja, joita voidaan käyttää auringonkylpyhuoneissa tai kasvihuoneissa lasin asemesta. Filamentteina keksinnön mukainen seos soveltuu käytettäväksi optisina kuituina.

Käytettäessä keksinnön mukaista seosta määrättyinä muotoiltuina tuotteina kuten esim. putkina, venttiileinä, levyinä ja kalvoina, voidaan näitä tuotteita valmistaa sekoittamalla PVDF tai VDF-sekapolymeraatti sekapolymeraattimateriaaliin edellä selitetyssä suhteessa, ja tämän jälkeen muotoilemalla muodostunut seos joltain tavanomaisesta menetelmästä soveltaen. Muotoiltavuuden kannalta käytetään edullisemmin VDF-sekapolymeraattia kuin PVDF : a. Käytettäessä VDF - sekapolymeraattia, esim. vinylideenifluoridin ja monoklooritrifluorietyleenin sekapolymeraattia (95:5 paino-%) tai vinylideenifluoridin ja tetrafluorietyleenin sekapolymeraattia (95:5 paino-%) tähän muotoiluun, on muotoillulla esineellä, joka on valmistettu käyttämällä sekapolymeraattimateriaalia vähemmän kuin puolet siitä, jota käytetään PVDF : n yhteydessä, sama valonläpäisykyky kuin sellaisilla muotoilluilla esineillä, joiden valmistukseen on käytetty PVDF:a. Tällöin vältetään kuitenkin ajan mittaan tapahtuva

turmeltuminen, joka on havaittavissa muotoilluissa esineissä, jotka on valmistettu PVDF:sta, minkä lisäksi iskulujuus on myös suurempi kuin PVDF:sta valmistettujen muotoiltujen tuotteiden. Kuten edellä selitettiin, on keksinnön mukaan PVDF tai VDF-sekapolymeraatti sekoitettava vinyylifluoridin ja alkyyliakrylaattien ja alkyylimetakrylaattien joukosta valitun vähintään yhden akrylaattimonomeerin sekapolymeraattimateriaaliin. Tässä yhteydessä on huomattava, että sekoitettaessa PVDF:ta tai VDF-sekapolymeraattia polyvinyylifluoridin (homopolymeraatin) ja polyalkyyliakrylaatin tai polyalkyylimetakrylaatin kanssa ei tällaisesta seoksesta muotoillulla tuotteella ole niitä ominaisuuksia, jotka aikaansaadaan keksinnön ansiosta.

Keksintö selitetään seuraavassa lähemmin eräiden edullisten suorituseräiden perusteella.

Esimerkki 1

Ruostumattomasta teräksestä tehtyyn 1 litran sekoittimella varustettuun autoklaaviin pantiin 600 paino-osaa deionoitua vettä, jossa oli 0,4 paino-osaa metyyliisellyloosaa (SM-100, valmistaja Shinetsu Chemical Industry Co, Ltd.), 2,0 paino-osaa di-normaali-propyyliperoksidikarbonaattia ja 120 paino-osaa metyylimetakrylaattia (MMA, jossa on 0,05 paino-% hydrokinonia), minkä jälkeen autoklaavin kaasutila täytettiin typellä. Tämän jälkeen syötettiin paineenalaisena 80 paino-osaa vinyylifluoridimonomeeriä (VF). Autoklaavin sisältöä sekoitettiin vesikylvyssä 20 tuntia 35 °C:ssa polymeroitumisen aikaansaamiseksi. Tällä tavoin saatiin 183 paino-osaa valkoista polymeraattia.

Tämä polymeraatti (sekapolymeraattimateriaali) paisui hiukan, mutta ei liuennut asetoniin ja bentseeniin. Se liuikeni dimetyyliformamidiin ja dimetyylisulfoksidiin yli 100 °C:ssa. Analyysin perusteella todettiin polymeraatin sisältävän 12,9 paino-% fluoria, ja painosuhte MMA/VF oli 68:32.

Tätä sekapolymeraattimateriaalia sekoitettiin eri suurin määrin (3, 5 ja 10 paino-%) polyvinylideenifluoridiin (PVDF). Muodostuneita seoksia vaivattiin valssien avulla 170 °C:ssa, minkä jälkeen kuumapuristettiin 220 °C:ssa 3 minuuttia käyttämällä 100 kp/cm² painetta. Tämän jälkeen tuote jäähdytettiin polyvinylideenifluoridin kiteytymislämpötilan 135 °C alapuolelle ja muotoiltiin 0,3 mm paksuiksi kalvoiksi.

Näitä kalvoja verrattiin vertailukalvoihin, joita valmistettiin soveltamalla samaa menetelmää polyvinylideenifluoridiin yksistään tai

polyvinylideenin ja polymetyylimetakrylaatin (PMMA) seokseen edellä mainittuja määriä käyttäen. Keksinnön mukaisten kalvojen todettiin läpäisevän säteilyä ultraviolettivyöhykkeen aallonpituudesta 300 μm alkaen aina näkyvän vyöhykkeen aallonpituuksiin 700 μm asti, mikä on paljon enemmän kuin vertailukalvojen läpäisykyky. Todettiin, että PVDF:lle ominainen erinomainen kyky hidastaa liekkien etenemistä ei ollut sanottavasti huonontunut. Keksinnön mukaisten kalvojen valonläpäisykyky ja niiden kyky hidastaa liekkien etenemistä on seuraavassa esitetty taulukossa 1, jossa niitä on verrattu vertailukalvojen vastaaviin ominaisuuksiin. PMMA:a sekoitettaessa todettiin, että kalvot, joissa oli 30 paino-% tai enemmän PMMA:a, olivat erittäin hauraita ja helposti syttyviä, vaikka niillä oli erinomainen läpäisykyky ultraviolettisäteilylle. Tämä kyky läpäistä ultraviolettisäteilyä pyrki kuitenkin huononemaan ajan mittaan.

Esimerkki 2

Samaan litran autoklaaviin, jota käytettiin esimerkissä 1, pantiin 600 paino-osaa natriumperfluorioktanaatin 1 % vesiliuosta, jonka pH oli ennalta säädetty arvoon 3,8, 0,7 paino-osaa vetyperoksidin 35 % vesiliuosta, 0,25 paino-osaa "Rongaliittiä" ja 140 paino-osaa MMA:a, minkä jälkeen autoklaavin kaasutila täytettiin typellä. Tämän jälkeen johdettiin paineenalaisena 60 osaa VF-monomeeriä. Autoklaavin sisältöä polymeroitiin kuusi tuntia 25 °C:ssa. Suola poistettiin muodostuneesta lateksista kalsiumkloridin 1 % vesiliuoksen avulla, pestiin, poistettiin vesi ja kuivatettiin, jolloin saatiin 180 paino-osaa polymeraattia (sekapolymeraattimateriaalia). Analyysin mukaan tämän polymeraatin MMA/VF painosuhte oli 78:22. Tätä sekapolymeraattimateriaalia sekoitettiin 5, 10, 15 ja 20 paino-% suuruisin määrin PVDF:n kanssa, ja seoksia vaivattiin valssien avulla 170 °C:ssa, kuumapuristettiin 220 °C:ssa kolme minuuttia 100 kp/cm^2 paineessa ja jäähdytettiin sekä valmistettiin 0,3 mm paksuja kalvoja. Kaikilla näillä kalvoilla oli erinomaiset valonläpäisyominaisuudet. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 3

Soveltamalla esimerkin 2 mukaista menetelmää valmistettiin sekapolymeraattimateriaalia (A), jossa oli MMA:a ja VF:a 94:6 paino-%, ja toista sekapolymeraattimateriaalia (B), jossa oli samoja monomeerejä painoprosentein 45:55. Edelleen soveltamalla esimerkin 2 mukaista

menetelmää sekapolymeraattimateriaalia (A) sekoitettiin 20 ja 30 paino-% suuruisin määrin, ja sekapolymeraattimateriaalia (B) 1, 2 ja 3 paino-% suuruisin määrin PVDF:iin, ja valmistettiin 0,3 mm paksuja kalvoja.

Näillä kalvoilla saavutetut valonläpäisevyyttä ja palonkestoisuutta kuvaavat arvot on esitetty taulukossa 1. Nähdään selvästi, että sekapolymeraattimateriaalin sisällyttäminen suhteellisen pienin määrin parantaa muotoiltujen esineiden valonläpäisykykyä vahingoittamatta PVDF:lle ominaisia erinomaisia ominaisuuksia.

TAULUKKO 1

	Sekopolymereatti- materiaalin koos- tumus (painosuhte)		Sekopolyme- raattimate- riaalin määrä PVDF-seoksessa (paino-%)	Valonläpäisykyky eri aallonpituuksilla (%)			Palamiskyky
	MMA	VF		300 µm	500 µm	700 µm	
Esimerkki 1	68	32	3	48	80	85	Itsestään sammuva
Esimerkki 1	68	32	5	53	84	91	Itsestään sammuva
Esimerkki 1	68	32	10	55	84	91	Luonnollisesti sammuva
Esimerkki 2	78	22	5	45	80	88	Itsestään sammuva
Esimerkki 2	78	22	10	58	86	90	Luonnollisesti sammuva
Esimerkki 2	78	22	15	65	88	91	Luonnollisesti sammuva
Esimerkki 2	78	22	20	67	88	91	Luonnollisesti sammuva
Esimerkki 3(A)	94	6	20	66	87	92	Luonnollisesti sammuva
Esimerkki 3(A)	94	6	30	71	88	92	Luonnollisesti sammuva
Esimerkki 3(B)	45	55	1	25	81	82	Itsestään sammuva
Esimerkki 3(B)	45	55	2	31	76	85	Itsestään sammuva
Esimerkki 3(B)	45	55	3	38	81	88	Itsestään sammuva
Vertailu- esimerkki 1	-	-	0	4	28	48	Itsestään sammuva
Vertailu- esimerkki 2	100	0	20	17	48	65	Itsestään palava
Vertailu- esimerkki 3	100	0	30	73	89	92	Itsestään palava

(Huom!)

Palamiskykyä koskeva koe: kokeiltavasta levystä leikattiin 20 mm leveä nauha, joka pidettiin pystyasennossa. Nauhaa täten pidettäessä sen alapää saatettiin kosketukseen alkoholilampun liekin kanssa ja annettiin nauhan syttyä. Tarkastettiin nauhan palamista:

- a. Itsestään sammuva - Nauhassa palava tuli sammui heti kun alkoholilamppu poistettiin
- b. Luonnollisesti sammuva - nauhassa palava tuli sammui lyhyen ajan kuluttua sen jälkeen kun lamppu oli poistettu
- c. Itsestään palava - nauhan palaminen jatkui senkin jälkeen, kun alkoholilamppu oli poistettu

Esimerkit 4, 5 ja 6

Samaan polymerointiväliaineeseen, jota käytettiin esimerkissä 2, ja jossa oli natriumperfluorioktanaattia, vetyperoksidin vesiliuosta ja "Rongaliittiä", lisättiin 1,0 paino-osaa dimerkaptodekaania ketjunsiiirtoaineena ja 140 paino-osaa MMA:a (esimerkissä 4), yhtä paljon etyylietakrylaattia EMA:a (esimerkissä 5) ja edelleen yhtä paljon metyyliakrylaattia MA:a (esimerkissä 6) vastaavana alkyyli-(met)-akrylaattina, ja kaasutila täytettiin typellä. Tämän jälkeen jokaiseen järjestelmään johdettiin paineenalaisena 60 paino-osaa VF-monomeeriä. Jokaisen järjestelmän sisältöä polymeroitiin 6 tuntia 25 °C:ssa.

Suola poistettiin jokaisesta saadusta lateksista NaCl:n 5-prosenttisella vesiliuoksella, pestiin vedellä, poistettiin vesi ja kuivatettiin, jolloin saatiin vastaavaa polymeraattia (sekapolymeraattimateriaalia) 186,8 paino-osaa, 186,8 paino-osaa ja 188,6 paino-osaa.

Esimerkki 7

Esimerkkien 4...6 polymerointiväliaineeseen, jossa oli samaa ketjunsiiirtoainetta, lisättiin monomeerinä 70 paino-osaa MA:a, ja reaktiojärjestelmän kaasutila täytettiin typellä. Tämän jälkeen lisättiin paineenalaisena 60 paino-osaa VF-monomeeriä. Reaktiojärjestelmän sisältöä polymeroitiin tunnin ajan 25 °C:ssa. Tämän jälkeen järjestelmään lisättiin paineenalaisena 70 paino-osaa MMA:a, ja jatkettiin polymerointia vielä 5 tuntia. Saatua lateksia käsiteltiin samalla tavoin kuin esimerkeissä 4...6, jolloin saatiin 191 paino-osaa sekapolymeraattimateriaalia.

Esimerkki 8

Esimerkin 7 mukaiseen polymerointiväliaineeseen, jossa oli samaa ketjunsiiirtoainetta, lisättiin 28 paino-osaa MMA:a ja 42 paino-osaa MA:a, ja reaktiojärjestelmän kaasutila täytettiin typellä. Tämän jälkeen lisättiin paineenalaisena 60 paino-osaa VF-monomeeriä. Järjestelmän sisältöä polymeroitiin tunnin ajan 25 °C:ssa. Tämän jälkeen järjestelmään lisättiin paineenalaisena 70 paino-osaa MMA:a, ja jatkettiin polymerointia vielä 5 tuntia. Saatua lateksia käsiteltiin samalla tavoin kuin esimerkeissä 4...6, jolloin saatiin 186 paino-osaa sekapolymeraattimateriaalia.

Jokaista esimerkkien 4...8 mukaan saatua sekapolymeraattimateriaalia sekoitettiin 10 paino-% VDF:n homopolymeraattiin ja 5 paino-% VDF:n ja monoklooritrifluoretyleenin sekapolymeraattiin (95:5 paino-%). Saatuja seoksia vaivattiin valssien avulla 170 °C:ssa, kuumapuristettiin 220 °C:ssa 3 minuuttia 100 kp/cm² paineessa, ja valmistettiin 120 µm paksuja kalvoja. Näiden kalvojen valonläpäisykykyä kokeiltiin aallonpituudella 300 µm. Tulokset on esitetty taulukossa 2. Vertailuesimerkkeinä 4 ja 5 on osoitettu valonläpäisykykyä kuvaavat lukuarvot käyttämällä kalvoja, joita valmistettiin edellä selitetyissä olosuhteissa käyttämällä VDF:n homopolymeraattia ja VDF:n ja monoklooritrifluorietyleenin sekapolymeraattia (95:5 paino-%) yksistään.

Edellisestä selviää, että siinäkin tapauksessa, että on kysymys alkyyl-(met)-akrylaatin ja VF:n sekapolymeraatista ja alkyylimet-akrylaatin, alkyyliaakrylaatin ja VF:n terpolymeraatista näiden lisääminen pienin määrin huomattavasti parantaa VDF-polymeraatin läpinäkyvyyttä. Nähdään myös, että niiden lisääminen vieläkin pienemmin määrin sekapolymeraattiin, joka pääkomponenttina sisältää VDF:a, vaikuttaa tehokkaasti.

Se seikka, että kaikille näille sekapolymeraattimateriaaleille on tunnusomaista erinomainen lämpöstabiliteetti, ja että näiden sekapolymeraattimateriaalien seokset VDF-polymeraatin kanssa eivät aiheuta mitään värjäytymistä valamisen aikana tai tämän jälkeen, luullaan olevan tekijöitä, jotka myötävaikuttavat läpinäkyvyyden paranemiseen.

TAULUKKO 2

	Sekapolymeraattimateriaalin koostumus (painosuhte)	Valonläpäisykyky 300 µm aallonpituudella (%), 120 µm paksu kalvo	
		Sekoitettu 10 paino-% VDF-homopolymeraattiin	Sekoitettu 5 paino-% VDF/Cl-3F-etyleenin, sekapolymeraattiin (95/5)
Esimerkki 4	MMA/VF = 75.0/25.0	73	75
Esimerkki 5	EMA/VF = 75.0/25.0	66	68
Esimerkki 6	MA/VF = 74.2/25.8	45	59
Esimerkki 7	MA/MMA/VF = 36.7/36.7/26.6	67	64
Esimerkki 8	MA/MMA/VF = 22.7/52.9/24.4	72	75
Vertailu- Esimerkki 4		17	-
Vertailu- Esimerkki 5		-	30

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Seos muotoillun muovikappaleen valmistamiseksi, t u n n e t t u s i i t ä, että seos sisältää olennaisesti (1) 50-99 paino-% polyvinylideenifluoridia tai vinylideenifluoridisekapolymeraattia ja (2) 1-50 paino-% sekapolymeraattia, joka sisältää 1-60 paino-% vinyylifluoridimonomeeria ja 99-40 paino-% vähintään yhtä akrylaattimonomeeria, joka monomeeri on valittu ryhmästä, jonka muodostavat alkyyliaakrylaatit ja alkyylimetakrylaatit, joiden alkyyliryhmässä on 1-4 hiiliatomia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u s i i t ä, että mainittu vinylideenifluoridisekapolymeraatti sisältää 90 paino-% tai enemmän vinylideenifluoridia ja 10 paino-% tai vähemmän muuta fluoripitoista alkyleenimonomeeria.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen seos, t u n n e t t u s i i t ä, että mainittuna fluoripitoisena alkyleenimonomeerinä on vinyylifluoridi, monoklooritrifluorietyyleeni, trifluorietyyleeni, tetrafluorietyyleeni, fluorikloorivinyylideeni, diklooridifluorietyyleeni, monoklooridifluorietyyleeni, heksafluoripropyleeni tai pentafluoripropyleeni.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u s i i t ä, että mainittuna alkyyliryhmänä on metyyli tai etyyli.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u s i i t ä, että se sisältää olennaisesti (1) 50-99 paino-% polyvinylideenifluoridia tai vinylideenifluoridisekapolymeraattia ja (2) 1-50 paino-% sekapolymeraattia, joka sisältää 6-60 paino-% vinyylifluoridimonomeeria ja 94-40 paino-% vähintään yhtä akrylaattimonomeeria, joka monomeeri on valittu ryhmästä, jonka muodostavat alkyyliaakrylaatit ja alkyylimetakrylaatit, joiden alkyyliryhmässä on 1-4 hiiliatomia.

PATENTKRAV

1. Blandning för framställning av en formad plastartikel, k ä n n e t e c k n a d d ä r a v, att den väsentligt består av (1) 50-99 vikt-% av polyvinylidenfluorid eller vinylidenfluorid-kopolymerat och (2) 1-50 vikt-% av kopolymerat som innehåller 1-60 vikt-% av vinylfluoridmonomer och 99-40 vikt-% av minst en akrylatmonomer vald ur gruppen som består av alkylakrylater och alkylmetakrylater med en alkylgrupp med 1-4 kolatomer.

2. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d d ä r a v, att nämnda vinylidenfluoridkopolymerat består till 90 vikt-% eller mera av vinylidenfluorid och 10 vikt-% eller mindre av andra fluorhaltiga alkylmonomerer.

3. Blandning enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d d ä r a v, att nämnda fluorhaltiga alkylmonomer är vinylfluorid, monoklortrifluoretylen, trifluoretylen, tetrafluoretylen, fluorklorvinyliden, diklordifluoretylen, monoklordifluoretylen, hexafluorpropylen eller pentafluorpropylen.

4. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d d ä r a v, att nämnda alkylgrupp är metyl eller etyl.

5. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d d ä r a v, att den väsentligt består av (1) 50-99 vikt-% av polyvinylidenfluorid eller vinylidenfluoridkopolymerisat, och (2) 1-50 vikt-% av kopolymerisat som innehåller 6-60 vikt-% av vinylfluoridmonomer och 94-40 vikt-% av minst en akrylatmonomer vald ur gruppen som består av alkylakrylater och alkylmetakrylater med en alkylgrupp med 1-4 kolatomer.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 253 060 (260-900), 3 524 906 (C 08 f 29/12).