

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 752991 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 752991

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.10.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.10.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 29.04.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

28.10.1974 JP 49-124096

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Shin-Etsu Chemical Co. Ltd, 6-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, JAPANI, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Ogawa, Kinya, Japan, JAPANI, (JP)

2 •Kurimoto, Kazuhiko, Japan, JAPANI, (JP)

3 •Eguchi, Yoshitsugu, Japan, JAPANI, (JP)

4 •Kuwata, Satoshi, Japan, JAPANI, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Vinyylkloridin möhkälepolymerointi

Masspolymerisering av vinylklorid

Shin-Etsu Chemical Co. Ltd.; 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokio,
Japani

öivnitys

Vinyylchloridin möhkälepolymerointi - Masspolymerisering av vinylchlorid

Tämä keksintö koskee parannettua menetelmää vinyylchloridimonomeerin tai sen seoksen, jossa on mukana kopolymeroituva monomeeri tai monomeereja, ja jossa vinyylchloridi on pääaineosana, massapolymeroimiseksi.

Suoritettaessa vinyylchloridimonomeerin tai sen seoksen jossa on mukana kopolymeroituva monomeeri tai monomeereja, massapolymerointia, on tavallista, että polymeerikarstaa kerääntyy polymerointiastian sisäseinille, sekoittimen siiville ja muille pinnoille, jotka ovat kosketuksissa monomeerin tai monomeerien kanssa. Tämän seurauksena joudutaan kuluttamaan paljon työtä ja aikaa polymerointiastian puhdistukseen polymerointien välissä, ja tuotannon tehokkuus pyrkii vähenemään lämmönjohtumisen vaikeutumisen vuoksi polymerointiastiassa; lisäksi on mahdollista, että irronnutta karstaa joutuu polymeerituotteeseen heikentäen siten sen laatua.

Näin ollen on tehty yrityksiä polymeerikarstan muodostumisen vähentämiseksi vinyylchloridin ja muiden vinyylimonomeerien massapolymeroinnissa esimerkiksi käyttämällä sekoitinta, jonka siipien mallia on parannettu, mutta tyydyttäviin tuloksiin ei ole päästy.

Tästä syystä on tämän keksinnön eräänä kohteena menetelmä vinyyli-

kloridimonomeerin tai sen seoksen jossa on mukana kopolymeroituva monomeeri tai monomeereja massapolymeroimiseksi jossa menetelmässä voidaan suuresti vähentää polymeerikarstan kerääntymistä polymerointiastian sisäseinille, sekoittimen siiville ja muille pinnoille, jotka ovat kosketuksissa monomeerin tai monomeerien kanssa, ja kerääntynyt polymeerikarsta voidaan helposti poistaa pesemällä vedellä.

Lisäksi tämän keksinnön tarkoituksena on tarjota menetelmä massapolymeroinnin tai massakopolymeroinnin suorittamiseksi, jossa menetelmässä tuotannon tehokkuus on suuresti parantunut ja polymeerituotteen laadun heikkeneminen voidaan estää.

Yllä mainitut tämän keksinnön päämäärät saavutetaan lyhyesti sanottuna menetelmällä vinyylidikloridimonomeerin tai sen seoksen, jossa on mukana kopolymeroituva monomeeri tai monomeereja, massapolymeroimiseksi, jossa menetelmässä polymerointiastian seinät ja muut monomeerin tai monomeerien kanssa kosketuksiin joutuvat pinnat päällystetään ennen polymerointia vähintään yhdellä fosforiyhdisteellä, joka on ~~valittu seuraavasta ryhmästä~~ fosforihapon esterit, polyfosforihapon esterit ^{ja} näiden alkalimetallisuolat.

Vaaf. mukana
Fosforihapon ja polyfosforihapon estereihin, jotka sopivat käytettäväksi päällystysaineina tämän keksinnön mukaisesti, kuuluvat fosforihapon, pyrofosforihapon, trifosforihapon, trimetafosforihapon, tetrametafosforihapon ja heksametafosforihapon mono-, di-, tri- tai polyesterit, ja fosforihapon ja polyfosforihapon estereiden alkalimetallisuoloihin kuuluvat yllämainittujen fosforihapon ja polyfosforihapon osittaisten estereiden litium-, natrium- ja kaliumsuolat.

Alkoholeihin, jotka sopivat muodostamaan estereitä yllämainittujen fosfori- ja polyfosforihappojen kanssa, kuuluu yksiarvoisia alkoholeja, moniarvoisia alkoholeja ja eräitä niiden johdannaisia. Yksiarvoisista alkoholeista mainittakoon esimerkkeinä tyydyttyt alifaattiset alkoholit kuten metanoli, etanoli ja t-butanoli, tyydyttämättömät alifaattiset alkoholit kuten allyylialkoholi ja krotyylialkoholi, alisykliset alkoholit kuten syklopentanolit ja sykloheksanolit, aromaattiset alkoholit kuten bentsyylialkoholi ja kanelialkoholi, heterosykliset alkoholit kuten furfuryylialkoholi ja polyoksietyleeniglykolin, joita edustaa yleinen kaava $R(OC_2H_4)_nOH$, missä R on yksiarvoinen hiilivetyryhmä ja n on positiivinen kokonaisluku, monoesterit.

Esterinmuodostukseen soveltuvista moniarvoisista alkoholeista mainittakoon esimerkkeinä kaksiarvoiset alkoholit kuten etyleeniglykoli, kolmiarvoiset alkoholit kuten glyseriini ja moniarvoiset alkoholit ja niiden joh-

dannaiset kuten 1,4-sorbitaani, 1,4,3,6-sorbidi, sorbitoli, mannitoli ja moniarvoisten alkoholien polyoksietyleenijohdannaiset, esim. polyoksietyleenisorbitoli.

Lisäksi fosforihapon ja polyfosforihapon estereihin, jotka muodostavat alkalimetallisuoloja alkalimetallien kuten litiumin, natriumin ja kaliumin kanssa, kuuluvat yllämainittujen fosforihappojen ja polyfosforihappojen ja yllämainittujen alkoholien muodostamat osittaiset esterit ja luonnossa esiintyvät samankaltaisen rakenteen omaavat yhdisteet kuten glukosi-1-fosforihappo, glukosi-6-fosforihappo, D-fruktoosi-6-fosforihappo ja fytiinihappo. Näistä ovat parhaiten soveltuvia yhdisteet, jotka liukenevat huomattavasti veteen.

Yllä kuvatuunlaisiin fosforihapon ja polyfosforihapon estereihin ja niiden alkalisuoloihin (tästä lähtien näitä yhdisteitä kutsutaan "fosforipitoisiksi päällysteaineiksi") voidaan lisätä boraatti ja/tai polymerointi-inhibiittori. Tällöin boraatin lisääminen helpottaa polymeerikarstan poistamista vesipesun avulla, kun taas polymerisointia inhiboiva aine estää entistä tehokkaammin polymeerikarstan muodostumista. Tämän lisäaineen tai näiden lisäaineiden määrän suhde fosforipitoisten päällysteaineiden määrään on mieluummin 0,1:1-10:1 painon perusteella.

Boraatteja, jotka sopivat lisättäviksi fosforipitoisiin päällysteaineisiin ovat esim. alkalimetalliboraatit kuten natriumboraatti ja kaliumboraatti, maa-alkalimetalliboraatit kuten kalsiumboraatti, ja ammoniumboraatti.

Polymerointi-inhibiittoreita, jotka soveltuvat lisättäviksi fosforipitoisiin päällysteaineisiin ovat esim. amiinit kuten difenyyliamiini ja trifenyyliamiini; α -alkyyli- β -tyydyttämättömät ketonit kuten metyyli-isopropenyyliketoni ja 3-metyyli-4-fenyyli-3-penten-2-oni; kinonit kuten hydrokinoni ja naftokinoni; fenoliyhdisteet kuten fenoli, kresolit kumyylifenolit, naftolit, katekoli, resorsinoli, pyrogalloli, floroglusinoli, t-butyylivatekoli ja bisfenoli A; aromaattiset nitroyhdisteet kuten nitrobenseeni ja nitronaftaleenit; vinyylipyridiinit kuten 2-vinyylipyridiini, 2-metyyli-5-vinyylipyridiini ja 2,4-dimetyyli-6-vinyylipyridiini; styreeni ja sen johdannaiset kuten monoklooristyreeni, 3,4-diklooristyreeni, α -metyylistyreeni ja α -metyyli-3,4-diklooristyreeni; konjugoidut dieeni-hiilivedyt kuten 1,3-butadieeni, isopreeni, 2,3-dimetyylibutadieeni, syklopentadieeni ja kloropreeni; tyydyttämättömät sykliset mono-olefiinit kuten syklopenteeni, syklohekseni ja syklohepteeni; tyydyttämättömät monokarboksyylihapot kuten sorbiinihappo, furyyliakryylihappo, linolihappo ja β -vinyyliakryylihappo; ja

tydyttämättömät aldehydit kuten kanelialdehydi, akroleiini, metakroleiini, krotonaldehydi ja tigliinialdehydi.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä päällystetään polymerointiastian jossa on tarkoitus suorittaa vinyylidikloridin tai sen seoksen, jossa on mukana kopolymeroituva monomeeri tai monomeereja, massapolymerointi, sisäseinät samoin kuin myös muut polymerointiastian sisä- ja ulkopuolella olevat pinnat, jotka joutuvat kosketuksiin monomeerin tai monomeerien kanssa, kuten sekoittimen siivet, jäähdytin, lämmönvaihdin, pumppu, venttiilit, putkijohdot, mittausanturit ja ohjauslevyt.

Keksinnön mukaisissa päällystystoimenpiteissä käytetään päällystysainetta tai -aineita liuotettuna liuottimeen. Tähän tarkoitukseen soveltuvia liuottimia ovat esim. vesi; alkoholit kuten metanoli ja etanoli; esterit kuten etyyliasettaatti; ja ketonit kuten asetoni ja metyylietyyliketoni. Voidaan käyttää mitä tahansa tunnettua päällystysmenetelmää kuten siveilyä ja suihkuttamista, jos niiden avulla vain voidaan päällystää eri pinnat tasaisesti. Täten aikaansaadut päällysteet kuivataan mieluummin lämpötiloissa, jotka ovat väliltä huoneen lämpötilasta noin 100°C:een, kuivauksen kestäessä puolesta tunnista kahteen tuntiin.

Tämän keksinnön mukaisesti eri pinnoille levitettävien päällysteaineiden määrä on väliltä 0,0001-500 g/m², mieluummin 0,05-10 g/m². Näitä määriä pienemmät määrät ovat riittämättömiä estämään polymeerikarstan muodostumista. Toisaalta näitä määriä suuremmilla määrillä on haitallisia vaikutuksia lopputuotteiden fysikaalisiin ominaisuuksiin.

Yllä kuvattujen päällystys- ja kuivaustoimenpiteiden jälkeen korvataan polymerointilaitteen ilma typpikaasulla ja monomeeri tai monomeerit lisätään yhdessä polymeroinnin aloittavan aineen kanssa, minkä jälkeen seuraa massapolymerointiprosessi. Massapolymeroinnin prosessi on tunnettu ja voidaan suorittaa joko yksi- tai kaksivaiheisena.

Polymeroinnin initiaattorit, jotka soveltuvat käytettäväksi keksinnön mukaisessa menetelmässä, liukenevat mieluummin monomeereihin. Esimerkkejä niistä ovat asyyliperoksidit kuten lauroyyliperoksidi ja bensoyyliperoksidi; orgaanisten happojen peroksiesterit kuten t₂butyyliperoksidipivalaatti; peroksidikarbonaattit kuten di-isopropyyliperoksidikarbonaatti ja di-sek.-butyyliperoksidikarbonaatti; atsoyhdisteet kuten atsobisisobutyronitriili, atso-bismetoksidimetyylivaleronitriili ja agsobisdimetyylivaleronitriili; ja asetyyliisokloheksyyliisulfonyyliperoksidi. Näiden polymeroinnin initiaattoreiden käytetty määrä on noin 0,005-3 painoprosenttia laskettuna monomeerin tai monomeerien painosta.

Vaak.
muut. an

Monomeereja, jotka kopolymeroituvat vinyylidikloridimonomeerin kanssa ja soveltuvat käytettäväksi tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä, ovat esimerkiksi seuraavat: muut vinyylihalogenidit kuin vinyylidikloridi kuten vinyylifluoridi ja vinyylibromidi; olefiinit kuten eteeni, propeni ja n-buteeni; vinyyliesterit kuten vinyyliaetaatti, vinyylipropionaatti ja vinyylilauraatti; tyydyttämättömät hapot kuten akryylihappo, metakryylihappo ja itakonihappo ja niiden esterit; vinyylieetterit kuten metyylivinyylieetteri ja etyylivinyylieetteri; maleiinihappo, fumaarihappo, maleiinihapon anhydridi ja niiden johdannaiset; akrylonitriili ja sen johdannaiset; ja vinylideenihalogenidit kuten vinylideenikloridi ja vinylideenifluoridi.

Astian suhteen, jossa vinyylidikloridimonomeerin tai sen seoksen, jossa on mukana kopolymeroituva monomeeri tai monomeereja massapolymerointi tämän keksinnön mukaisella menetelmällä suoritetaan, ei ole erityisen tarkkoja rajoituksia; se voi olla reaktori, joka sopii polymeroinnin suorittamiseen polymerointiseoksella, joka koostuu pääasiallisesti monomeerista tai monomeereista ilman suurta nestemäisen väliaineen määrää lämmönjohtumista ja monomeeripisaroiden muodostumista varten. Itse astia on tavallisesti vuorattu lasilla tai tehty ruostumattomasta teräksestä ja varustettu jäähdyttimellä, lämmönjohtimella, pumpulla, venttiileillä, putkijohdoilla, mittauslaitteilla, ohjauslevyillä jne.

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan polymeerikarstan kerääntyminen yllämainittujen eri laitteiden pinnalle samoin kuin myös polymerointiastian sisäseinille estää suuresta määrin, ja kaikesta huolimatta näille pinnoille kerääntynyt polymeerikarsta voidaan helposti poistaa pesemällä tai huuhtelemalla vedellä, jolloin pinnat tulevat puhtaiksi ja kiiltäviksi. Täten puhdistustyö, joka tulisi suorittaa jokaisen polymeroinnin jälkeen, on hyvin yksinkertainen, ja tuotannon tehokkuutta voidaan huomattavasti lisätä.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tarkemmin tämän keksinnön mukaista menetelmää, ~~mutta niiden tarkoitus ei ole rajoittaa ylläesitettyä keksinnön p~~
~~riä.~~

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä käytettiin kahta erilaista autoklaavia, jotka oli tehty ruostumattomasta teräksestä; ensimmäinen autoklaavi oli pystysuoraa tyyppiä, kapasiteetiltaan kaksi litraa, varustettu turbiini-siipisekoittimella, ja toinen autoklaavi oli vaakasuoraa tyyppiä, kapasiteetiltaan neljä litraa ja varustettu kehyssekoittimella. Kummankin autoklaavin sisäpinnat ja muut polymerointiaineen kanssa kosketuksiin joutuvat pinnat päällystet-

tiin jonkin taulukossa I esitetyn fosforipitoisen päällystysaineen 5 %:lla vesiliuoksella. Päällystettyjä pintoja kuivattiin 80°C:ssa tunnin ajan ja sen jälkeen autoklaaveihin imettiin tyhjiö hapen korvaamiseksi typpikaasulla.

Tämän jälkeen ensimmäiseen autoklaaviin lisättiin 700 g vinyylidikloridia ja 0,105 g atsobismetoksidimetyylivaleronitriiliä, minkä jälkeen seurasi osittainen polymerointi 62°C:ssa tunnin ajan, jona aikana sekoitettiin nopeudella 1000 rpm. Saatu osittain polymeroitunut tuote siirrettiin sitten toiseen autoklaaviin, jonne oli lisätty 700 g vinyylidikloridia ja 0,6 g atsobisdimetyylivaleronitriiliä, ja tämän jälkeen annettiin polymeroinnin tapahtua 57°C:ssa kahdeksan tunnin ajan sekoittaen nopeudella 100 rpm. kokeissa 1-10 kuvatulla tavalla. Koe 11, jossa päällystystä ei suoritettu, toimi vertailukokeena.

Saatu polymerisaatti jäähdytettiin, reagoimaton monomeeri erotettiin siitä ja polymeeri poistettiin toisesta autoklaavista ja siitä poistettiin mahdollinen siihen adsorboitunut monomeeri. Täten saadut polymeerirakeet siirrettiin 10 mesh:in seulaan (Tyler Standard) ja seulaan jääneet rakeet punnittiin. Toisaalta kummankin autoklaavin sisäseinille ja sekoittimiin kertynyt polymeerikarsta poistettiin, koottiin ja punnittiin. Taulukossa I on esitetty kummassakin autoklaavissa ollut polymeerikarstan määrä. Otsikon "Muodostunut karstamäärä toisen autoklaavin osalta" alla olevat määrät ovat summia itse karstamäärästä ja eri kerroilla saaduista karkeammista, 10 mesh:in seulaan jääneistä rakeista. Taulukossa on myös esitetty vesipesun tai huuhtelun vaikutus ja sisäpintojen tila vesihuuhtelun jälkeen.

Taulukko I

Vilvot

Koe n:o	1	2	3	4	5
Päällysteaine	Trimetyyli- fosfaatti	Dinatrium- monolauryyli- fosfaatti	Mononatrium- di(POE(10))- lauryyli)- fosfaatti *	Tri[POE(10))- lauryyli]- fosfaatti *	Sorbitaanimono- fosfaatti
Käytetty määrä päällysteneliö- metriä kohti	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Muodostunut karstamää- rä: Ensimmäisen auto- klaavin osalla Toisen autoklaavin osalla	3,4 g 85 g	3,0 g 74 g	3,1 g 71 g	2,7 g 68 g	2,5 g 70 g
Vesihuhtelun vaikutus	Huhtelupaineen ² ollessa 2 kg/cm ² (mittaripaine), kaikki muodostu- nut karsta irtosi kaikilta pinnoil- ta, paitsi osasta sekoittimen pintaa	Huhtelupaineen ² ollessa 2 kg/cm ² (mittaripaine) kaikki muodostu- nut karsta irtosi kaikilta pinnoil- ta	Samoin	Samoin	Samoin
Sisäseinäpintojen tila vesihuhtelun jälkeen	Metallinkiiltävä	Samoin	Samoin	Samoin	Samoin

Huom.: *) POE = polyoksietyleeni

Taulukko I (jatkoa)

Koe n:o	6	7	8	9	10	11(**)
Päälystearine	Trifosforihapon sorbitaaniesteri	Fytiinihappo Fytiinihapon tetra-natrium-suola	Glukoosi-1-fosfaatti sorbitaanimonofosfaatti (*)	POE(20)-	Ei käytetty	
Käytetty määrä	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	-
päälysteneriömetriä kohti						
Muodostunut karstanmäärä:						
Ensimmä. autoklaavin osalta:	2,5 g	3,0 g	2,7 g	3,2 g	2,1 g	7,0 g
Toisen autoklaavin osalta:	69 g	88 g	73 g	80 g	67 g	230 g
VesihuuhTELUN vaikutus	HuuhTELUPAINEE ² ollessa 2 kg/cm ² (mittaripaine), kaikki muodostunut karsta irtosi kaikilta pinnoilta	Samoin	Samoin	Samoin	Samoin	HuuhTELUPAINEE ² ollessa 10 kg/cm ² (mittaripaine) tuskin ollenkaan karstaa irtosi
Sisäseinäpintojen tila						
vesihuuhTELUN jälkeen	Samoin	Samoin	Samoin	Samoin	Samoin	Valkean kerroksen peittämiä

Huom: *) POE = polyoksietyleni

**) Koe n:o 11 on kontrollikoe

Esimerkki 2

Kokeet 12-22 suoritettiin käyttäen kahta esimerkissä 1 kuvatuslaista autoklaavia ja käyttäen samoja olosuhteita ja menetelmiä kuin esimerkissä 1, sillä poikkeuksella, että käytettiin taulukossa II esitettyjen eri fosforipitoisia aineita ja boraatteja sisältävien päällysteaineseosten 10 % liuoksia veden ja etanolin (tilavuussuhteessa 3:1) muorostamassa liuotinseoksessa, käytetyn päällysteaineseoksen määrän ollessa 1,5 g päällysteneliömetriä kohden, ja että päällystettyjä pintoja kuivattiin 70°C:ssa tunnin ajan. Tulokset on esitetty taulukossa II.

Taulukko II

Vii v 97

Esim. n:o	12	13	14	15	16	17
Paällysteaine	Fytiinihappo + natrium- boraatti	Fytiinihappo + kalium- boraatti	Fytiinihappo + ammonium- boraatti	Fytiinihappo + kalium- boraatti	Glukoosi-6- fosfaatti + natrium- boraatti	Fytiinihappo heptanatrium- suola + kalium- boraatti
Muodostunut karstamäärä:						
Ensimmä. autoklaavin osalta:	2,3 g	2,3 g	2,5 g	2,2 g	2,5 g	2,3 g
Toisen autoklaavin osalla:	65 g	64 g	70 g	67 g	70 g	61 g
VesihuuhTELUN vaikutus	HuuhTELUPaineen ² ollessa 1 kg/cm (mittaripaine) kaikki muodostu- nut karsta irtosi	Samoin	Samoin	Samoin	Samoin	Samoin

Taulukko II (jatkoa)

Uitvat

Koe n:o	18	19	20	21	22
Päällysteaine	Dinatrium- monolauryyli- fosfaatti + natriumboraatti	POE(20)sorbitaani- monofosfaatti *) + natriumboraatti	Heksameta- fosforiha- pon sorbi- taaniesteri + kalium- boraatti	Di[POE(10)- lauryyli]- fosfaatti *)	Tri[POE(10)lauryyli]- fosfaatti *) + natrium- boraatti
Muodostunut karstamäärä:					
Ensimmäisen autoklaavin osalta:	2,6 g	2,2 g	2,4 g	2,5 g	2,4 g
Toisen autoklaavin osalta:	65 g	66 g	69 g	67 g	71 g
VesihuuhTELUN vaikutus	HuuhTELUPaineen ² ollessa 1 kg/cm ² (mittaripaine), kaikki muodostu- nut karsta irtosi	Samoin	Samoin	Samoin	Samoin

Huom.: *) POE = polyoksietyleenä

Esimerkki 3

Kokeet 23-29 suoritettiin käyttäen kahta esimerkissä 1 kuvatunlaista autoklaavia ja käyttäen samoja reaktio-olosuhteita ja menetelmiä kuin esimerkissä 1, sillä poikkeuksella, että käytettiin mononatrium-di(POE(10)lauryyli)fosfaatin 10 % liuosta tai fytiinihapon ja natriumboraatin (painosuhteessa 1:1) 10 % liuosta veden ja etanolin (tilavuussuhteessa 3:1) muodostamassa liuotinseoksessa, käytettyjen päällysteaineiden tai niiden seosten määrien ollessa taulukossa III esitetyn suuruisia. Näiden kokeiden tulokset, mukaanluettuna muodostunut karstamäärä, vesihuhtelun vaikutus, tuotteeksi saadun polymeerin raekoon jakaantuma ja ainevikojen esiintyminen lopputuotteissa, on esitetty samassa taulukossa.

Ainevikojen esiintymisen tutkimiseksi sekoitettiin 100 osaa tuotteeksi saatua polymeeria, 1 osa lyijystearaattia, 1 osa bariumstearaattia 0,5 osaa titaanidioksidia, 0,1 osaa hiilimustaa ja 50 osaa dioktyyliftalaattia (kaikki osat paino-osia) ja seosta vaivattiin rullamyllyssä 150°C:ssa 7 minuutin ajan, jolloin lopuksi saatiin 0,2 mm paksu levy. Niiden rakeiden lukumäärä, jotka jäivät hyytymättä kaulittuun levyyn 100 cm²:n suuruisella alueella, laskettiin ilmaisemaan ainevikojen esiintymismäärää.

Viihde /

Taulukko III

Koe n:o	23	24	25	26
Päälysteaine tai päälysteaineseos	Mononatriumdi- [POE(10)lauryyli]- fosfaatti *)	Samoin	Samoin	Fytiinihappo + natriumbo- raatti
Käytetty määrä pääl- lysteneliömetriä kohti	0,0055 g	2,00 g	50,0 g	0,001 g
Muodostunut karsta- määrä:				
Ensimm. autoklaavin osalta:	3,8 g	3,1 g	3,8 g	3,9 g
Toisen autoklaavin osalta:	89 g	71 g	80 g	90 g
Vesihuuhtelun vaikutus	Huuhtelupaineen ollessa 3 kg/cm ² (mittaripaine), miltei kaikki kars- ta irtosi kaikilta pinnoilta, paitsi osasta sekoittimen pintaa	Huuhtelupai- neen ollessa 2 kg/cm ² (mit- taripaine), kaikki karsta irtosi	Samoin	Samoin kuin kokeessa n:o 23
Raekoon jakaantuma, %-määrä, joka läpäi- si seuraavat seulat (mesh, Tyler Stan- dard):				
40 mesh	91,9	93,2	95,7	91,9
60 "	90,0	89,1	90,9	90,9
100 "	33,8	34,9	40,1	36,4
200 "	7,9	5,3	4,9	7,8
Ainevikojen esiintyminen, lukumäärä:	81	48	70	68

Huom: *) POE = polyoksietyleni

Vii Vat

Taulukko III - (jatkoa)

Koe n:o	27	28	29	11 *)
Päällysteaineseos	Fytiinihappo + natriumboraatti	Samoin	Samoin	*)
Käytetty määrä päällysteneliömetriä kohti	0,05 g	3,0 g	50,0 g	*)
Muodostunut karstamäärä:				
Ensimm. autoklaavin osalta:	2,5 g	2,3 g	3,0 g	*)
Toisen autoklaavin osalta:	71 g	65 g	70 g	*)
Vesihuuhtelun vaikutus	Samoin kuin kokeessa n:o 24	Huuhtelupaineen ollessa 1 kg/cm ² (mitaripaine), kaikki karsta irtosi	Samoin	*)
Raekoon jakaantuma; %-määrä, joka läpäisi seuraavat seulat (mesh, Tyler Standard):				
40 mesh	96,1	95,1	94,6	91,5
60 "	90,4	92,1	90,4	83,5
100 "	37,3	39,7	36,3	36,0
200 "	5,8	5,3	6,7	16,0
Ainevikojen esiintyminen, lukumäärä:	39	35	49	198

*) katso taulukko I - jatkoa

Esimerkki 4

Kokeet 30-32 suoritettiin käyttäen kahta esimerkissä 1 kuvatunlaista autoklaavia ja käyttäen samoja reaktio-olosuhteita ja menetelmiä kuin esimerkissä 1, sillä poikkeuksella, että käytettiin fytiinihapon ja natriumboraatin, sekoitettuna taulukossa IV esitetyissä vaihtelevissa suhteissa, 10 % liuosta veden ja etanolin (tilavuussuhteessa 3:1) liuotinseoksessa, käytetyn päällysteaineseoksen määrän ollessa 3 g päällysteneliömetriä kohti, ja että päällystettyjä pintoja kuivattiin 70°C:ssa tunnin ajan. Tulokset on esitetty taulukossa IV.

Taulukko IV

150 g

Koe n:o	30	31	32
Fytiinihapon ja natriumboraatin sekoitussuhde painosuhteena	1:5	1:1	5:1
Muodostunut karstamäärä:			
Ensimm. autoklaavin osalta:	3,0 g	2,2 g	2,7 g
Toisen autoklaavin osalta:	80 g	64 g	69 g
Vesihuuhtelun vaikutus	Huuhtelupaineen ollessa 2 kg/cm ² (mittaripaine), kaikki karsta irtosi	Huuhtelupaineen ollessa 1 kg/cm ² (mittaripaine), kaikki karsta irtosi	Huuhtelupaineen ollessa 2 kg/cm ² (mittaripaine), kaikki karsta irtosi kaikilta pinnoilta, paitsi osasta sekoittimen pintaa

Esimerkki 5

Kokeet 33-42 suoritettiin seuraavasti, käyttäen kahta esimerkissä 1 kuvatunlaista autoklaavia.

Autoklaavien sisäseinät ja muut pinnat, jotka tulisivat joutumaan kosketuksiin monomeerin kanssa, päällystettiin fytiinihapon ja jonkun taulukossa V esitetyistä polymerointi-inhibiittoreista muodostaman seoksen (sekoituspainosuhte 2:3) 5 % liuoksella veden ja etanolin (tilavuussuhteessa 3:1) muodostaman liuotinseoksen kanssa, yhdisteiden määrän ollessa yhteensä 3 g päällysteneliömetriä kohti, ja päällystettyjä pintoja kuivattiin 70°C:ssa tunnin ajan.

Tämän jälkeen ensimmäiseen autoklaaviin lisättiin 1400 g vinyylidikloridia ja 0,21 g asetyylisulfonyylisulfonyyliperoksidia, minkä jälkeen seurasi osittainen polymerointi 62°C:ssa tunnin ajan sekoituksen tapahtuessa nopeudella 1000 rpm. Saatua osittainen polymerisaatti siirrettiin toiseen autoklaaviin, jonne oli lisätty 0,45 g di-isopropyyliperoksidikarbonaattia,

ja tämän jälkeen annettiin polymeroinnin tapahtua 57°C:ssa 6-7 tunnin ajan sekoituksen tapahtuessa nopeudella 100 rpm.

Näissä kokeissa saadut tulokset on esitetty taulukossa V.

Taulukko V

VII Vast

Koe n:o	33	34	35	36	37
Polymerointi-inhibiittori	Difenyylimiini	Hydrokinoni	Naftokinoni	α -metyyli-styreeni	α -vinyylim-pyridiini
Muodostunut karstamäärä:					
ensimm. auto-klaavin osalla:	1,7 g	1,3 g	1,5 g	1,2 g	1,6 g
Toisen auto-klaavin osalla:	46 g	42 g	43 g	40 g	49 g
Vesihuuhtelun vaikutus	Huuhtelupai-neen ollessa 2 kg/cm ² (mit-taripaine), kaikki muo-dostunut kars-ta irtosi	Samoin	Samoin	Samoin	Samoin
Sisäseinä-pintojen tila vesi-huuhtelun jälkeen	Metallin-kiiltäviä	Samoin	Samoin	Samoin	Samoin

Taulukko V - (jatkoa)

Koe n:o	38	39	40	41	42
Polymerointi-inhibiittori	Kaneli-aldehydi	Pyro-katekoli	Bisfenoli A	Kumyyli-fenoli	Kroton-aldehydi
Muodostunut karstamäärä:					
Ensimm. auto-klaavin osalla:	1,6 g	1,2 g	1,4 g	1,6 g	1,7 g
Toisen auto-klaavin osalla:	47 g	38 g	45 g	39 g	43 g
Vesihuuhtelun vaikutus:	Huuhtelupai-neen ollessa 2 kg/cm ² (mit-taripaine) kaikki muodos-tunut karsta irtosi	Samoin	Samoin	Samoin	Samoin
Sisäseinäpin-tojen tila vesi-huuhtelun jälkeen	Metallin-kiiltävä	Samoin	Samoin	Samoin	Samoin

Esimerkki 6

Kokeet 43-51 suoritettiin seuraavasti, käyttäen esimerkissä 1 kuvattun ensimmäisen autoklaavin kaltaista autoklaavia.

Autoklaavin sisäseinät ja muut pinnat, jotka tulisivat joutumaan kosketuksiin monomeerin kanssa, päällystettiin pyrokatekolin ja jonkun taulukossa VI esitetyistä eri fosforipitoisista yhdisteistä muodostaman seoksen (sekoitus-painosuhteen ollessa 3:2) 5 % liuoksella veden ja etanolin (tilavuussuhteessa 3:1) muodostamassa liuotinseoksessa, yhdisteiden määrän ollessa yhteensä 2 g päällysteneliometriä kohti, ja päällystettyjä pintoja kuivattiin 70°C:ssa tunnin ajan.

Tämän jälkeen kumpaankin täten päällystettyyn autoklaaviin lisättiin 1400 g vinyylidikloridia ja 0,28 g atsobisdimettyylivaleronitriiliä, minkä jälkeen seurasi osittainen polymerointi 62°C:ssa tunnin ajan sekoituksen tapahtuessa nopeudella 1000 rpm.

Sen jälkeen kun autoklaavi oli tyhjennetty tutkittiin muodostunut karstamäärä ja vesihuuhtelun vaikutus, jolloin saatiin taulukossa VI esitetyt tulokset.

Viiuat

Taulukko VI

Koe n:o	43	44	45	46	47
Fosforiyhdiste	Fytiinihapon tetranatrium-suola	Sorbitaani-monofosfaatti	Sorbitaani-trifosfaatti	Trimetyyli-fosfaatti	Glukoosi-1-fosfaatti
Muodostunut karstamäärä:	1,1 g	0,9 g	1,1 g	1,8 g	1,2 g
Vesihuuh-telun vaikutus:	Huuhtelupaineen ollessa 2 kg/cm ² (mittaripaine), kaikki muodostunut karstata irtosi	Samoin	Samoin	Huuhtelupaineen ollessa 2 kg/cm ² (mittaripaine), kaikki muodostunut karsta irtosi kaikilta pinnoilta, paitsi osasta sekoittimen siipien pinta	Samoin kuin ko- n:o 43 keessa

Taulukko VI - (jatkoa)

Koe n:o	48	49	50	51
Fosforiyhdiste	Mononatrium-monolauryyli-fosfaatti	Tri[POE(10)-lauryyli]-fosfaatti *)	Mononatrium-di[POE(10)-lauryyli]-fosfaatti *)	POE(20)sorbitaani-monofosfaatti *)
Muodostunut karstamäärä:	1,3 g	1,0 g	1,0 g	0,8 g
Vesihuuhtelun vaikutus:	Samoin kuin kokeessa n:o 43	Samoin	Samoin	Samoin

Huom.: *) POE = polyoksietyleni

Esimerkki 7

Kokeet 52-58 suoritettiin seuraavasti, käyttäen kahta esimerkissä 1 kuvatuslaista autoklaavia.

Autoklaavien sisäseinät ja muut pinnat, jotka tulisivat joutumaan kosketuksiin monomeerin kanssa päällystettiin ja käsiteltiin samojen menetelmien mukaisesti ja samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 6, käyttäen taulukossa VII mainittuja eri yhdisteitä päällysteaineina.

Tämän jälkeen ensimmäiseen autoklaaviin lisättiin 1300 g vinyylidikloridia, 100 g vinyyliasetaattia ja 0,201 g asetyyliisikloheksyyliisulfonyyli-peroksidia, minkä jälkeen seurasi osittainen polymerointi 62°C:ssa tunnin ajan sekoituksen tapahtuessa nopeudella 1000 r.p.m. Saatu osittainen polymerisaatti siirrettiin toiseen autoklaaviin, joka sisälsi 0,45 g di-isopropyyliperoksidikarbonaattia, ja tämän jälkeen annettiin polymeroinnin tapahtua 57°C:ssa 6-7 tunnin ajan sekoittaen nopeudella 100 r.p.m.

Näissä kokeissa saadut tulokset on esitetty taulukossa VII.

Taulukko VII

Koe n:o	52	53	54	55
Päällysteaine tai päällysteaineseos	Fytiinihapon tetranatrium-suola	Trifosforihapon sorbitaanieriteri + natriumboraatti	Tri[POE(10)-lauryyli]fosfaatti *) + kaliumboraatti	a) Mononatrium-di[POE(10)-lauryyli]-fosfaatti *) + b) hydrokinoni
Käytetty määrä päällysteneliömetriä kohti	2,0 g	Kumpaakin yhdistettä 1,0 g	Kumpaakin yhdistettä 1,0 g	a) 1,0 g b) 2,0 g
Muodostunut karstamäärä:				
Ensimm. autoklaavin osalta:	2,9 g	2,6 g	2,3 g	1,2 g
Toisen autoklaavin osalta:	73 g	64 g	59 g	39 g
Vesihuuhtelun vaikutus	Huuhtelupaineen ollessa 2 kg/cm ² (mittaripaine), kaikki muodostunut karsta irtosi	Huuhtelupaineen ollessa 1 kg/cm ² (mittaripaine), kaikki muodostunut karsta irtosi	Samoin	Samoin kuin kokeessa n:o 52

Huom.: *) POE = polyoksietyleeni

Taulukko VII - (jatkoa)

Koe n:o	56	57	58 *)
Päällysteaine tai päällysteaineseos	Heksametafosfaatin sorbitaanieriteri + hydrokinoni + kaliumboraatti	Fytiinihapon tetranatrium-suola + hydrokinoni + natriumboraatti	Ei käytetty
Käytetty määrä päällysteneliömetriä kohti	Kutakin yhdistettä 1,0 g	Kutakin yhdistettä 1,0 g	-
Muodostunut karstamäärä:			
Ensimm. autoklaavin osalta:	1,1 g	0,8 g	7,5 g
Toisen autoklaavin osalta:	39 g	37 g	229 g
Vesihuuhtelun vaikutus	Samoin kuin kokeessa n:o 53	Samoin	Huuhtelupaineen ollessa 5 kg/cm ² (mittaripaine), tuskin ollenkaan karstaa irtosi

Huom.: *) esimerkki 58 on kontrollikoe

Esimerkki 8

Kokeet 59-62 suoritettiin seuraavasti, käyttäen kahta esimerkissä 1 kuvatuslaista autoklaavia.

Autoklaavien sisäseinät ja muut monomeerin kanssa kosketuksiin joutuvat pinnat päällystettiin ja käsiteltiin samoilla menetelmillä ja samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 6, käyttäen päällysteaineina taulukossa VIII mainittuja eri yhdisteitä.

Tämän jälkeen vinyylidikloridin polymerointi suoritettiin samanlaisissa olosuhteissa kuin esimerkissä 5, jolloin saatiin samassa taulukossa VIII esitetyt tulokset.

VII 067

Taulukko VIII

Koe n:o	59	60	61	62
Päällysteaine ja sen määrä grammoina	Natriumboraatti (1,0); pyrokatekoli (2,0);	Kaliumboraatti (1,0); pyrokatekoli (2,0);	Ammoniumboraatti (1,0); pyrokatekoli (2,0);	Kalsiumboraatti (1,0); pyrokatekoli (2,0);
päällysteliömetriä	fytiinihapon tetranatrium-	fytiinihapon tetranatrium-	fytiinihapon tetranatrium-	fytiinihapon tetranatrium-
kohti suoluissa	suola (1,0)	suola (1,0)	suola (1,0)	suola (1,0)
Muodostunut karstamäärä:				
Ensimmäisen autoklaavin osalta:	0,9 g	0,7 g	1,1 g	1,0 g
Toisen autoklaavin osalta:	35 g	33 g	39 g	30 g
Vesihuuhtelun vaikutus	Huuhtelupaineen ollessa 1 kg/cm ² (mittaripaine), kaikki muodostunut karsta irtosi	Samoin	Samoin	Samoin

Esimerkki 9

Kokeet 63-66 suoritettiin seuraavasti, käyttäen kahta esimerkissä 1 kuvatuslaista autoklaavia.

Kummankin autoklaavin sisäseinät ja muut monomeerin kanssa kosketuksiin joutuvat pinnat päällystettiin fytiinihapon, natriumboraatin ja hydrokinonin seoksen (painosuhteessa 1:1:2) 5 % liuoksella veden ja etanolin (tilavuussuhteessa 3:1) muodostamassa liuotinseoksessa, päällysteaineen määrän ollessa taulukossa IX esitetyn suuruinen, ja päällystettyjä pintoja kuivattiin 70°C:ssa tunnin ajan.

Tämän jälkeen vinyylidikloridin polymerointi suoritettiin samanlaisissa olosuhteissa kuin esimerkissä 5, jolloin saatiin taulukossa IX esitetyt tulokset. Taulukossa esitetyt aineviat määritettiin samoin kuin esimerkissä 3.

Taulukko IX

Koe n:o	63	64	65	66
Käytetty määrä päälysteneliö- metriä kohti	0,005 g	0,1 g	3,0 g	50 g
Muodostunut kars- tamäärä:				
Ensimmäisen auto- klaavin osalta:	1,5 g	0,9 g	0,8 g	1,1 g
Toisen auto- klaavin osalta:	51 g	40 g	32 g	40 g
Vesihuuhtelun vaikutus	Huuhtelu- paineen ol- lessa 2 kg/ cm ² (mittari- paine) kaikki muodostunut karsta irtosi kaikilta pin- noilta, paitsi osasta sekoit- timen pintaa	Huuhtelu- paineen ol- lessa 1 kg/ cm ² (mitta- paine) kaikki muodostunut karsta irtosi toisi	Samoin	Samoin
Raekoon jakaantuma %-määrä, joka läpäi- si seuraavat seulat (Tyler Standard, mesh):				
40 mesh	93,7	93,2	95,7	93,8
60 "	90,0	89,4	91,1	90,1
100 "	34,4	33,8	35,6	41,3
200 "	7,7	5,3	4,4	3,9
Ainevikojen esiintyminen, lukumäärä	49	23	20	25

fytiinihappo vai
dyyhihappo?

Patenttivaatimukset:

1. Tapa massapolymeroida vinylikloridimonomeeria tai vinylikloridi-
monomeerin ja yhden tai useamman sekapolymeroituvan monomeerin seosta,
t u n n e t t u siitä, että polymerointiastian seinämät tai jotkut muut mono-
meerin tai monomeerien kanssa kosketukseen joutuvat pinnat päällystetään ennen
polymerointia fosforihappoesterillä (kuten trimetyylifosfaatilla tai polyoksi-
etyleenimonolauryylifosfaatilla, polyfosforihappoesterillä, glukoosi-1-fosfori-
hapolla, glukoosi-6-fosforihapolla, D-fruktoosi-6-fosforihapolla, fyyttihapolla
tai niiden alkalimetallisuolalla, jolloin fosforiyhdistettä käytetään määrässä
0,05-10 g yhtä m² kohden päällystettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosforihappoesteri on fosforihapon ja yksiarvoisen alkoholin esteri.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosforihappoesteri on fosforihapon ja sellaisen moniarvoisen alkoholin esteri, joka on etyleeniglykoli, glyseriini, 1,4-sorbitaani, 1,4,3,6-sorbidi, sorbitoli, mannitoli tai niiden polyoksietyleniadditioyhdiste.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyfosforihappoesteri on pyrofosforihapon, trifosforihapon, trimetafosforihapon, tetrametafosforihapon tai heksametafosforihapon ja moniarvoisen alkoholin esteri.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalimetallisuola on litium-, natrium- tai kaliumsuola.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosforiyhdiste liuotetaan johonkin liuottimeen ennen päällystämistä ja kuiva-
taan päällystämisen jälkeen.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosforiyhdiste on oleellisesti vesiliukoinen.

glukoosi-1-fosforihappo = glukoosi-1-fosfaatti
- 1 - 6 - 11 - = - 1 - 6 - 11 -