

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 772473 A7

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **772473**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C08L

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **18.08.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **18.08.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **19.02.1978**

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

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

18.08.1976 US 715237 11.07.1977 US 813961

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • E.I. Du Pont de Nemours and Company, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Wysong, Robert David, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Polyvinyylialkoholi-yhdistelmiä ja vesiliukoisia kalvoja

Polyvinylalkohol-kompositioner och vattenlösliga filmer

E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware,
Yhdysvallat

Polyvinyylialkoholihdistelmä, joka sopii kylmään veteen liukenevien kalvojen valmistamiseen - Polyvinylalkoholikomposition, lämp-
lig för användning vid framställning av i kallt vatten lösliga
filmer

Keksinnön kohteena on polyvinyylialkoholihdistelmä, joka sopii kylmään veteen liukenevien kalvojen valmistukseen ja joka pääasiallisesti koostuu hartsiseoksesta ja 10 - 30 paino-
osasta pehmitintä, nimittäin polyeteeniglykolia, laskettuna 100
paino-osaa kohti hartsiseosta, jonka polyeteeniglykolin keskimää-
räinen molekyylipaino on 280 - 420.

Keksinnön mukainen yhdistelmä voidaan valmistaa hartsi-
ja pehmitinkomponenteista, joita on kaupallisesti saatavissa, ja
niin muodoin ne ovat verraten halpoja. Vesiliukoiset kalvot voi-
daan valmistaa käyttämällä tavanomaisia suulakepuristus- tai vesi-
valumenetelmiä ja -laitteistoja. Nämä kalvot liukenevat nopeasti
ja täydellisest/veteen ja ovat sopivia käytettäväksi pakkauskal-
voina automaattisissa pakkauslaitteissa. Keksinnön mukaisesta yh-

distelmästä valmistetut kalvot liukenevat nopeasti ja täydellisesti kylmään veteen (esim. 40°C), ja näitä kalvoja voidaan käyttää jauhemaisten aineiden pakkaamiseen; kalvopakkaus, joka sisältää jauhemaisen aineen voidaan suoraan panna panokseksi veteen, poistuen siten käyttäjältä ongelmat koskettaa ja tarkasti mitata pakkauksen sisältö sekä myös hävittää säiliöt, joihin jauhemaiset aineet muuten olisivat pakatut. Lisäksi tällaiset kalvot antavat käyttäjilleen lisääntyneen turvallisuuden ja taloudellisuuden sikäli, että ne antavat lisääntyneen kestävyysmurtumista vastaan niistä muodostettujen pakkausten käsittelyn tai kuljetuksen aikana.

Monia tavallisesti käytettyjä kemikaaleja tuotetaan ja myydään jauhemaisessa muodossa, ja kuluttaja liettää, dispergoi tai liuottaa ne sitten veteen. Esimerkkejä tällaisista aineista ovat vesiliukoisina levitettävät kasvinsuojelumyrkyt, erityisesti hyönteismyrkyt, rikkaruohomyrkyt, sukkulamatomyrkyt ja sienimyrkyt, sekä puhdistusaineet, kuten pesuaineet ja valkaisuaineet, ja prosessikemikaalit, kuten kimrööki ja aktiivihili, jotka voidaan liettää veteen ja lopuksi pigmentit ja väriaineet.

Keksinnön mukaisen yhdistelmän avulla valmistetut kalvot poistavat ongelmia, jotka liittyvät näiden jauhemaisten tuotteiden käyttöön. Eräs tämän tyyppinen ongelma on käyttäjän saattaminen alttiiksi kemikaalille tai kemikaaleille, joista tällaiset tuotteet koostuvat. Hienoksi jauhettua ainetta sisältävän pakkauksen avaaminen, jonkin määrän ainetta mittaaminen ja mitatun aineen siirtäminen pakkauksesta laitteeseen, jossa aine saatetaan kosketukseen veden kanssa, voi kehittää ilmassa leijuvaa pölyä, jonka kanssa käyttäjä ei-toivotusti saattaa joutua kosketuksiin. Niinpä kasvinsuojeluaineen pöly saattaa olla ärsyttävä käyttäjän silmille tai nenän tai kurkun limakalvoille. Tällainen ilmassa leijuva pöly voi myös saastuttaa alueen, jolla sitä kehittyy. Esimerkiksi rikkaruohomyrkkypöly saattaa vaurioittaa kasveja alueella, jolla pakkaukset avataan, ja pigmentti- tai aktiivihilipöly aiheuttavat erittäin vaikeita puhdistusongelmia.

Toisen tyyppinen ongelma, joka saattaa tulla vastaan käytettäessä tavallisia jauhemaaisia kemikaaleja, liittyy niiden mittauksen tarkkuuteen. Usein on erittäin vaikeaa tarkasti mitata aineita, jotka ovat paksuuntuneet ja/tai paakkuuntuneet tai siirtää jauhemaaisia aineita alueille tuulelle alttiina. Vaikuttavan aineosan liika- tai vajaakäyttö ei ole toivottavaa. Kaikissa tapauksissa ensin mainittu on epätaloudellista ja voi myös olla vahingollista; esim. liiallisen kasvinsuojeluaineen käyttö voi aiheuttaa tuhoa toivotuille kasveille. Vaikuttavan aineen liian vähäinen käyttö voi tehdä sen osittain tai kokonaan tehottomaksi.

Lisäksi, sen jälkeen, kun kemikaali on käytetty, käyttäjä joutuu ongelman eteen, mihin hävittää pakkaus, jossa kemikaali oli toimitettu. Se voi sisältää jäämääriä ainetta, mikä aiheuttaa saastumisongelman, tai on piilevästi vaarallinen ihmisille, haitallinen kasveille tai eläimille, tai pelkästään epämiellyttävä tai ruma.

Nykyään saataviin vesiliukoisiin kalvoihin ja pakkauksiin liittyy yksi tai useampi joukosta erilaisia puutteita. Mitään nykyään saatavista polymeeri-yhdistelmistä, jotka pohjautuvat polyvinyylialkoholiin, ei voida käyttää kalvojen valmistukseen, joilla olisi seuraavat ominaisuudet yhdistelmänä: nopealiukoisuus kylmään veteen; sulasuulakepuristettavuus; hyvä pakkauksen pudostuslujuus alhaisessa lämpötilassa; sekä helppous käyttää automaattisissa pakkausmenetelmissä, mihin kuuluu hyvä kuumasaumautuvuus ja ohjauksen helppous. Monet kalvot, joita luonnehditaan vesiliukoisiksi, liukenevat hitaasti tai liukenevat epätäydellisesti kylmään veteen, mistä on seurauksena geelimäisten hiukkasten muodostuminen. Nämä hiukkaset pyrkivät kerrostumaan astian seinämiin, putkistoon, pumppuihin ja venttiileihin ja supistavat tai estävät virtauksen seulojen ja suuttimien läpi.

Monilla nykyään saatavista yhdistelmistä, joita käytetään tällaisten kalvojen valmistukseen, on fysikaalisia ominaisuuksia, jotka vaativat suuren, kalliin, teknologisesti monimutkaisen kalvon valmistuslaitteiston, jonka käyttö kuluttaa suuria määriä energiaa, kuten liuotinvalu (tai kaavinterä, vyövalu tai nauhavalu). Edullinen tällaisiin valmistusmenetelmiin on sulasuulakepuristus. Sulasuulakepuristusmenetelmän laitteisto on verrattuna laitteistoon, jota käytetään vesivalussa, erittäin pieni, halpa, teknologisesti

yksinkertainen ja kuluttaa hyvin vähän energiaa. On kuitenkin olemassa hyvin harvoja tunnettuja polymeeriyhdistelmiä, jotka ovat riittävän vesiliukoisia ollakseen sopivia, ja ne jotka olisivat riittävän vesiliukoisia, eivät ole riittävän hyvin sulasuulakepuristettavia ollakseen sopivia.

Monilla alan aikaisemmin tuntemilla vesiliukoisilla kalvoilla on fysikaalisia ominaisuuksia, jotka tekevät kalvon sopimattomaksi käytettäväksi pakattaessa jauhemaisia aineita määrissä 100 g:sta 10 kg:aan (esim. pakkauksenpudostuslujuus alhaisessa lämpötilassa, myötöraja, repimislujuus, sitkeys, joustavuus). Tällaiset kalvot ovat myös ei-toivottavia käytettäväksi automaattisissa pakkauskoneistoissa. Monien nykyisesti saatavien vesiliukoisten pakkauskalvojen aineosat ovat yleensä vaikeasti saatavia tai ne ovat kalliita.

Tsuchiya et al. esittää japanilaisessa julkaisussa n:o 28.588/69, että vesiliukoisia kalvoja voidaan valmistaa sulasuulakepuristamalla 100 osasta polyvinyylialkoholia, jonka liuosviskositeetti on $18 \text{ cP} \pm 2$ ja saippuoitumisaste 86,5 - 89 mooli-%, ja 10-43 osasta eteeniglykolia pehmittimenä. Tsuchiya et al. luetteloi myös glyseriinin, trieteeniglykolin ja muita glykoleja, kuten polyeteeniglykolin, mahdollisina pehmittiminä; kuitenkin mitään polyeteeniglykolia ei erityisesti ole todettu oikeaksi (kuten molekyylipainon perusteella); eikä tietoja ole annettu muiden pehmittimien kuin eteeniglykolin käytöstä. Lisäksi Tsuchiya et al. toteaa, että kun suuttimen tai hartsisulatteen lämpötila on 140° tai alempi, on mahdotonta suulakepuristaa ainetta kalvona, ja että lämpötiloissa 185°C ja yläpuolella saatiin epätydyttävä kalvo.

Takigawa et al., kuvaa U S -patentissa 3 607 812 polyvinyylialkoholi-kalvon, joka on veteen liukenematon alle 40°C :n lämpötilassa, suulakepuristamista 87-95 paino-osasta polyvinyylialkoholia, jonka polymeroitumisaste on väliltä 700 - 1 500 ja hydrolyysiasaste vähintään 97 mooli-%, tämän polyvinyylialkoholin ollessa yhdistettynä 13-5 paino-osaan polyhydristä alkoholi-pehminnintä, kuten polyeteeniglykolia, jonka molekyylipaino on noin 200.

Monaghan et al., esittää U S -patentissa 3 365 413 polyvinyylialkoholi-kalvon valmistuksen puhallussuulakepuristusmenetelmällä tavoitteena valmistaa täysin kirkas veteen liukeneva kalvo;

kylmään veteen liukenevuudesta ei puhuta mitään. Vaikkakin heidän esittämänsä kalvo oli tehty puhallussuulakepuristamalla, he tästä valmistetuissa pakkauksissa käyttivät vesisaumausmenetelmää mieluummin kuin sopivampaa kuumasauausmenetelmää, jota on sopivinta käyttää kestopuovikalvoille. Monaghan et al. osoittaa, että tähän tarkoitukseen sopivan yhdistelmän täytyy täyttää tiettyjä vaatimuksia, mitä käytettyyn polyvinyylialkoholiin tulee sekä myös käytetyn pehmittimen suhteen. Ne määrittelevät yleensä, että polyvinyylialkoholin tulee olla hydrolysoitu niin, että se sisältää hydroksyyli-ryhmiä 60 - 75 % ja 40 - 25 % jäämäesteri-ryhmiä. He määräävät myös yleisesti käytettäväksi pehmittimenä polyoksiteenin monofenyylieettereitä, jotka sisältävät 2 - 7 eteeni-oksidiyksikköä molekyyliä kohti. Toisaalta he osoittavat, että glyseriini-tyyppistä pehmittintä voidaan käyttää erityisen yksityiskohtaisesti määritellyissä olosuhteissa. Tässä yhteydessä, patentin esimerkissä 5, valmistettiin ensin seos, jossa oli 100 osaa polyvinyylialkoholihartsia, joka sisälsi noin 37 % jäämäasettaattiryhmiä ja jonka liuosviskositeetti oli 9 cP, sekä 35 osaa polyoksiteeni-hartsin fenolieetteriä, joka sisälsi keskimäärin 5 oksiteeni-yksikköä molekyyliä kohti, pehmittimenä. Valmistettiin myös toinen seos, jossa oli 100 osaa pääasiallisesti täydellisesti hydrolysoitua polyvinyyliasetaattia, jonka liuosviskositeetti oli 15 cP, sekä 25 osaa kuivaa glyseriiniä pehmittimenä. Sitten he yhdistivät 95 paino-osaa ensimmäistä seosta 5 paino-osan kanssa toista seosta, minkä jälkeen yhdistetyt seokset pelletoitettiin ja syötettiin suulakepuristinsuutinjärjestelmään kalvon valmistamiseksi.

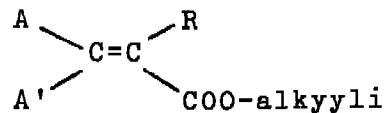
Keksinnön mukaiselle polyvinyylialkoholihdistelmälle on tunnusomaista, että hartsiseos pääasiallisesti käsittää

a) 40 - 55 paino-osaa pienimolekyylistä polyvinyylialkoholia, jonka viskositeetti on 3 - 10 cP ja hydrolyysiaste 85 - 90 mooli-%,

b) 25 - 60 paino-osaa keskimolekyylistä polyvinyylialkoholia, jonka viskositeetti on 10 - 35 cP ja hydrolyysiaste 85 - 90 mooli-%, sekä

c) 0 - 20 osaa sekapolymeeriä, jossa on 90 - 98 paino-% ^{polymerisoituja} vinyylialkoholiksiä ja 10 - 2 paino-% polyme-

roituja esteriyksiköitä, joilla monomeerimuodossa on kaava



jossa A on H tai $-\text{CH}_3$,

A' on H tai $-\text{COO-alkyyli}$, jossa alkyyli sisältää 1 - 4 hiiliatomia, ja

R on H, $-\text{CH}_3$ tai $-\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \text{COO-alkyyli} \end{array}$, jossa R' on H tai $-\text{CH}_3$, ja alkyyli sisältää 1 - 4 hiiliatomia,

edellyttäen, että kun R merkitsee $-\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \text{COO-alkyyli} \end{array}$, ovat sekä A että A' vetyatomeja,

jonka sekapolymeerin viskositeetti on 10 - 60 cP ja hydrolyysiasiate 95 - 100 mooli-%.

Pienimolekyylisen polyvinyylialkoholin viskositeetti (3 - 10 cP) mitattiin 4-% vesiliuoksella 20°C :ssa Hoepplerin pudotuskuulamenetelmällä; ASTM-D 1343-56, osa 8, 1958, sivu 486, ja hydrolyysiasiate (85-90 mooli-%) määritettiin saippuoimalla kaliumhydroksidilla, ks. Polyvinyl Alcohol, C.A. Finch, John Wiley et Sons, sivut 565 - 568. Keskimolekyylipainoisen polyvinyylialkoholin viskositeetti (10 - 35 cP) ja hydrolyysiasiate (85 - 90 mooli-%) mitattiin kuten edellä. Sekä pienimolekyylinen, osittain hydrolysoitu polyvinyylialkoholi että keskimolekyylinen, osittain hydrolysoitu polyvinyylialkoholi voidaan valmistaa osittain asyloimalla täysin hydrolysoitu polyvinyylialkoholi, tai edullisesti osittain hydrolysoimalla polyvinyyliesteri. Valmistettuna joko asyloimalla tai hydrolysoimalla sisältää asyyliryhmä kummassakin tapauksessa 1 - 4 hiiliatomia. Hydrolyysireaktio voi olla hapan tai emäksinen ja hydrolyysi suoritetaan vedessä tai alkoholissa. Edullisesti polyvinyylialkoholi (sekä pieni- että keskimolekyylinen) valmistetaan polyvinyyliasetaatin emäksellä katalysoidulla osittaisella metanolyysillä.

Sekapolymeerin edullisia monomeerejä, kaupallisen saatavuutensa takia, ovat metyyylimetakrylaatti, metyyliakrylaatti, metyyli-fumaraatti, metyylimaleaatti tai metyyli-itakonaatti. Tämän vinyylialkoholi/tyydyttämätön esterisekapolymeerin hydrolyysiasiate on 95 - 100 % (ts. se sisältää 0 - 5 mooli-% vinyyliesterin yksiköitä, joista se on johdettu, esim. vinyyliasetaatia), ja sen viskositeetti on 10 - 60 cP. Näitä sekapolymeerejä voidaan valmistaa menetelmällä, joka on esitetty US-patentissa 3 689 469.

Sopivia pehmittimiä ovat polyeteeniglykolit, joiden keskimääräinen molekyylipaino on 285 - 420. Tämä keskimääräinen molekyylipaino voidaan määrittää mittaamalla polyeteeniglykoli-näytteen hydroksyyli-arvo; näyte asyloidaan orgaanisella happoanhydridillä, kuten etikkahapon anhydridillä tai ftaalihapon anhydridillä pyridiiniliuoksessa, jonka jälkeen titrataan emäksellä, kuten alkoholipitoisella kaliumhydroksidilla tai natriumhydroksivesiliuoksella käyttäen fenolftaleiinia indikaattorina.

Kuten on yleistä tämän luonteisille kaupallisille polymeereille voidaan olettaa polyeteeniglykolin, jonka keskimääräinen molekyylipaino on väliltä 285 - 420, sisältävän joitakin molekyylipainoltaan alhaisempia ja korkeampia jakcita (ts. matalampia ja korkeampia polymeroitumisasteita) kuten jakaantumiskäyrillä voidaan osoittaa. Tätä ovat käsitelleet Fletcher ja Persinger julkaisussa Journal of Polymer Science; osa A-1, Vol. 6, 1025 - 1032 (1968). Esimerkkejä sopivista kaupallisista polyeteeniglykoleista ovat Union Carbide'n Carbowax[®] 300 ja Carbowax[®] 400, joita on kuvattu julkaisussa "Carbowaxpolyethyleneglykols" (sivut 22, 28 ja 29), F-4772G, 1/72-10M. Carbowax[®] 400, jonka keskimääräinen molekyylipaino on väliltä 380 - 420, on edullinen.

Tämän keksinnön yhdistelmien aineosien sopiva suhteuttaminen on tärkeää. Pehmitin edistää keksinnön yhdistelmän sulasuulake-

puristettavuuden helppoutta ja antaa nopean vesiliukoisuuden näistä valmistetuille kalvoille.

Lisäksi, kun pehmittimen pitoisuutta lisätään, paranee tällaisen kalvon lujuus, kun siitä valmistettuja pakkauksia saatetaan pudotuskokeisiin alhaisessa lämpötilassa. Jos pehmittimen osuus on alle 10 paino-osaa 100 paino-osaa kohti hartsiseosta, on tämän keksinnön yhdistelmillä huono sulasuulakepuristettavuus. Lisäksi kalvoilla, jotka on muodostettu yhdistelmästä, joka sisältää vähemmän kuin 10 paino-osaa pehmitintä, on huono pakkauslujuus, kun niitä koestetaan pakkauspudostustestissä alhaisessa lämpötilassa. Jos käytetään enemmän kuin 30 paino-osaa pehmitintä 100 paino-osaa kohti hartsiseosta, on seurauksena yhdistelmä, jonka suulakepuristettavuusaste on riittävä, mutta jolla on ei-hyväksyttävä tihkumisaste; ts. polyeteeniglykoli on ainakin osittain torjuttu hartsiseoksesta kalvon pursottamisen aikana, mistä on seurauksena limainen päällyste kalvolle.

Samalla tavalla hartsiseoksen aineosien suhteet ja laatu ovat ratkaisevia yhdistelmän saamiseksi, jota voidaan sulasuulakepuristaa kalvoiksi, joiden veteen liukenevuus on hyväksyttävä. ~~Ha-~~
~~US-patenttihakemus~~ ~~kijan rinnakkaishakemuksessa S-N. 525.446, jätetty 20.11.1974, esi-~~
tetyt yhdistelmät ovat sopivia sulasuulakepuristamalla kalvojen valmistamiseksi, jotka ovat liukoisia kylmään veteen ja joissa pehmitin on riittävästi yhteensopiva. Käsittelyn alaisen patenttihakemuksen mukaisesti muodostetut kalvot ovat sopivia siinä esitettyjen pakkausten valmistamiseksi, joilla on hyväksyttävät kalvo- ja pakkausominaisuudet. Tämän keksinnön kalvoilla on kuitenkin parantunut pakkauspudostuslujuus.

Jos aikaisemman ~~hakemuksen S-N. 525.446~~ alemmolekyylipainoinen polyvinyylialkoholi korvataan keskimolekyylipainoisella polyvinyylialkoholilla ja pehmitetään, kuten tässä on esitetty, tätä yhdistelmää ei voida suulakepuristaa ~~suulakepuristamis-~~
~~menetelmällä.~~ Lisäksi, jos yritetään korvata aikaisemman patenttihakemuksen polyvinyylialkoholi tässä kuvatulla sekapolymeerillä, havaitaan, että aikaisemman hakemuksen pehmittimet ja tämän keksinnön pehmittimet eivät ole yhteensopivia sekapolymeerin kanssa; ts. pehmittimet tihkuvat näin muodostetuista kalvoista huoneen lämpötilassa. Lisäksi kalvot, jotka on muodostettu tällaisista pehmenneistä sekapolymeereistä, eivät liukene kylmään veteen, koska sekapolymeeri on

kuumaan veteen liukeneva polymeeri. Jos toisaalta valmistetaan yhdistelmä, joka sisältää 75 paino-osaa matalamolekyyllipainoista tämän keksinnön polyvinyylialkoholia ja 25 paino-osaa tämän keksinnön sekapolymeeriä, sopivasti pehmennettynä, kuten tässä on esitetty, voidaan tästä muodostaa kalvoja suulakepuristamalla, jolloin tämän keksinnön pehmentimet ovat kalvoihin sopivia. Tällaiset kalvot eivät kuitenkaan ole liukoisia kylmään veteen.

Tämän keksinnön yhdistelmät käsittävät edullisesti (i) hartsiseoksia, joissa on 40-55 paino-osaa tämän keksinnön mukaista matalamolekyyllipainoista polyvinyylialkoholia, 25-50 paino-osaa keskimolekyyllipainoista polyvinyylialkoholia ja 10-20 paino-osaa sen sekapolymeeriä, ja (ii) 15-25 paino-osaa tämän keksinnön pehmitintä. Tämän keksinnön edullisimmat yhdistelmät käsittävät pääasiallisesti (i) hartsiseoksia, joissa on 40-50 paino-osaa matalamolekyyllipainoista polyvinyylialkoholia, 30-45 paino-osaa keskimolekyyllipainoista polyvinyylialkoholia ja 15-20 paino-osaa sekapolymeeriä, ja (ii) 20-25 paino-osaa edullista polyeteeniglykolipehmitintä.

Pieniä määriä (alle 5 paino-osaa laskettuna 100 paino-osaa kohti hartsiseosta, edullisesti 0,1 - 2 paino-osaa) apuaineita, joita yleisesti käytetään selluloosa-, vinyyli- tai polyolefiinikalvoissa, kuten hapetuksenestoaineita, irrotusaineita, paakkuuntumisenestoaineita, pinta-aktiivisia aineita, dispergoimisaineita ja liukuaineita, voidaan yhdistää joko ennen tai jälkeen sulasuulakepuristuksen tai vesivalun; edellyttäen, että syntyneen kalvon vesiliukoisuus tai muut ensisijaiset ominaisuudet eivät tästä kärsi. Raina voidaan esimerkiksi pölyttää talkilla rullaamisen aikana ennen varastointia tai pakkaamista. Yksi tai useampi seuraavista aineista voidaan sisällyttää yhdistelmään ennen sulasuulakepuristusta tai vesivalua: butyloitu hydroksianisoli; butyloitu hydroksitolueeni; natriumbentsoaatti; laktoosi; propyyiligallaatti; urea; tiourea; 1,2-dihydro-6-etoksi-2,2,4-trimetyylikinoliini; eteenioksidi/propeenioksidi-sekapolymeerit (esim. Pluronic[®] tai Plurafacs[®]-polymeerit, BASF Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan); fenyyli- tai alkyyylifenolien, rasva-alkoholin tai rasvahappojen addukteja mono- tai poly-alkeenioksidien kanssa (joissa alkeenioksi-

di-komponentti on eteenioksidi, propeenioksidi tai näiden seos); glyserolin tai sorbitolin rasvahappoestereitä; organofosforihappoestereitä, esim. etoksyloituja alkyyli- tai aryylihapfosfaatteja; epäorgaanisia täyteaineita, kuten savia, piidioksidia (esim. Cab-o-sil[®] L-5, 0,5 μ m, tai M-5, 0,012 μ m, Cabot Corp., Boston, Mass.), aluminiumoksidia, silikaatteja, kuten natriumsilikaattia, litiumpolysilikaattia (esim. Polysilicate[®] 85-E1. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE.) tai hydrattuja natriumsiliko-aluminaatteja (esim. Zeolex[®] 23A, J.M. Huber Corp., New York, N.Y.); käyttökelpoisia orgaanisia aineita ovat muiden muassa (1) pitkäketjuiset rasvahapot, alkoholit, amidit tai suolat (esim. steaariinihappo, stearyylialkoholi, erukamidi, kalsiumstearaatti, magnesiumstearaatti, (2) vahat, (3) osittain hapetettu matalamolekyyllipainoinen polyeteeni (esim. XL-223 - American Hoechst) ja (4) silikonit (esim. dimetyylisilikonit).

Lisäksi ilmakehän kosteus toimii myötätekijänä, mikä sitkeyttää kalvoa. Keksinnön edullisista yhdistelmistä valmistetut kalvot eivät ole kosteudesta riippuvia ja sen tähden vaatisivat vähemmän kosteutta maksimisiitkeyttä varten. Keksinnön mukaisessa menetelmässä kalvojen valmistamiseksi sulasuulakepuristamalla on sen tähden käyttölämpötiloista seurauksena, että kalvossa on hyvin vähän tai ei ollenkaan vettä läsnä, kun se aluksi muodostetaan. Kuitenkin kalvon poistuessa suulakepuristimesta, se joutuu kosketukseen ympäröivän ilmakehän kanssa, jonka suhteellinen kosteus on 25-70 % ja tasapainottuu tämän kanssa. Kuivakosteussisältö ennen leikkausta on 4-5 %; 5-7 % on edullista valmiille kalvolle pakkausta varten ja 7-8 % on edullista kalvolle, joka muodostaa lopullisen vesiliukoisen pakkauksen. Edullinen suhteellinen kosteusalue automaattiselle pakkaukselle on väliltä 25-65 %, jolloin 35-55 % on edullinen. Edellä mainittua kosteusaluetta ja kosteutta voidaan laajentaa (edullisesti sen alarajoja), kun käytetään kalvoja, jotka on valmistettu tämän keksinnön edullisista yhdistelmistä.

Käsitteellä "kalvo", kuten sitä tässä käytetään, tarkoitetaan yksinkertaista vapaata rainaa, jonka paksuus on 0,0125 - 0,25 mm; se ei käsitä laminaatteja eikä päällysteitä. Näitä kalvoja voidaan valmistaa kaupallisissa määrissä käyttäen tavanomaisia sulasuulakepuristusmenetelmiä ja laitteistoa (esim. niitä,

joita tavallisesti käytetään valmistettaessa polyeteeni-, polypropenei- tai polyvinyylidikloridikalvoja) tai vesivalumenetelmiä ja laitteistoja (esim. U S -patentissa n:o 3.374 195 esitettyjä). Edelliset ovat tavallisesti edullisia. Tämän keksinnön uusia yhdistelmiä voidaan jauheen, rakeiden tai pellettien muodossa sulattaa, suulakepuristaa raon tai renkaan läpi jäähdytettynä ilmalla ja sitten vetää pois ja/tai puhalttaa muodostamaan ohut kalvo. Tällainen vetäminen tai puhaltaminen voi aikaansaada suuntautumista kalvossa.

Kun kalvoja valmistetaan sulasuulakepuristamalla, on edullista ensin pelletisoida tämän keksinnön yhdistelmät. Pelletisointimenetelmät ja laitteet ovat sellaisia, että tämän keksinnön yhdistelmien aineosat sekoittuvat tasaisesti. Lisäksi tämän keksinnön yhdistelmät ovat helpommin käsiteltäviä kalvon valmistuslaitteissa, jos ne ovat pellettimuodossa kuin jos yhdistelmät olisivat jauhemuodossa. Pellettejä voidaan valmistaa sulasuulakepuristamalla jauhe-seos; tavallisesti sulasuulakepuristimen sylinteriin puhalletaan niin, että kaikki höyry poistuu. Voidaan käyttää yksinkertaista tai kaksiruuvista suulakepuristinta. On edullista, että polymeerin leikkaus pidetään minimissään pellettien valmistuksen aikana. Tähän edulliseen toivottuun tulokseen päästään useita teitä, esim. valitsemalla sopivasti suulakepuristimen muotoilu ja/tai säätämällä käyttöolosuhteita sulapelletisoinnin aikana.

Uudet kalvot valmistetaan edullisesti puhallussuulakepuristamalla useastakin syystä, esim. biakksiaaliseen suuntaukseen päästään puhallusvaiheen aikana. Suuntaaminen sitkentää kalvoa (esim. isku- ja repimislujuus). Samanlaisiin tuloksiin päästään kalvoilla, jotka on valmistettu vesivalumenetelmällä; esim. kalvoa voidaan suunnata käyttämällä pingoituskehyslaitetta ja menetelmiä.

Samalla, kun suuntaaminen edullisesti sitkeyttää kalvoa, olkoonpa tämä sitten tehty sulasuulakepuristamalla tai vesivalulla, täytyy huolehtia kalvon suuntautumisesta niin, että ei aiheuteta kalvon polymeerikomponenttien kiteytymistä oleellisessa määrässä, koska olennainen kiteisyys voi vähentää nopeutta, jolla kalvo voidaan liuottaa kylmään veteen (esim. 4°C:seen). Ei ainoastaan kalvon levitys tai puhallus aikaansaa kiteytymistä siinä määrin, että liukoisuus matalalämpötilaiseen veteen alenee, vaan muillakin teki-

jöillä, joita tulee pellettien ja kalvon sulasuulakepuristuksessa vastaan, voi olla sama vaikutus. Tulisi käyttää suulakepuristin-laitteistoa ja menetelmää, joka takaa tehokkaan eri polymeerikomponenttien sekä pehmittimen ja muiden kalvon valmistukseen tarvittavien apuaineiden tehokkaan sekoittumisen. Laitteiston ja menetelmän tulisi kuitenkin antaa sulate, jossa sulaleikkaus ei pyri kiteyttämään polymeerikomponentteja siinä määrin, että syntyvän kalvon liukoisuus kylmään veteen alenisi alle tarvittavan tason kalvon tehokkaasti käyttämiseksi halutulla alueella. Sulasuulakepuristimesta tulevan kalvon tehokas jäähdyttämisen vähentää myös kiteytyspyrkimystä ja sillä on siten edullinen vaikutus kalvon liukenevuuteen kylmään veteen.

Tähän keksintöön tarkoitetuilla pehmittimillä on edullinen vaikutus, mitä tulee keksinnön yhdistelmistä valmistettujen kalvojen liukenevuuteen kylmään veteen. Samalla tavalla pinta-aktiiviset aineet tai dispergoimisaineet edistävät tällaisten kalvojen nopealiukenemista. Esimerkkejä tällaisista pinta-aktiivisista aineista tai dispergoimisaineista ovat alkyleenioksidi-sekapolymeerit ja alkyleenioksidi-adduktit, sekä myös tässä kuvatut glyseroliesterit, sorbitoliesterit ja organo-fosforiesterit.

Tämän keksinnön uusista yhdistelmistä valmistetuilla kalvoilla on edullisia ominaisuuksia verrattuna alan aikaisempiin kalvoihin, jotka on valmistettu polyvinyylialkoholi-pohjaisista polymeeriyhdistelmistä. Nämä edulliset ominaisuudet saavutetaan, käytettäköönpä tämän keksinnön yhdistelmiä sitten kalvon tekoon sulasuulakepuristamalla tai vesivalulla. Kumpikin tällainen valmistusmenetelmä antaa kalvoja, joilla on erityisiä etuja. Kalvon muodostamis-menetelmän valinnan täytyy perustua tasapainoon mukavuuden ja haluttujen ominaisuuksien välillä.

Kaikkiin tämän keksinnön uusiin yhdistelmiin yhdistyy se etu, että ne ovat sulasuulakepuristettavia muine edullisine ominaisuuksineen kalvoissa, joita niistä valmistetaan. Tämän keksinnön yhdistelmän polymeerikomponentit ja pehmitinkomponentti ovat riittävästi yhteensopivia toistensa kanssa niin, että edellisten tihkumista kummallakaan menetelmällä valmistetuissa kalvoissa ei tapahdu. Tämän keksinnön kaikki yhdistelmät antavat kalvoja, valmistettuna jommalla kummalla menetelmällä, joilla on parantunut pakkauspuodostuslujuus.

alhaisessa lämpötilassa; lisäksi tällaiset kalvot sopivat kuuma-saumaukseen ja helpottavat ohjausta ja käsittelyä yleensä automaattisessa pakkauslaitteistossa. Lisäksi kaikki tämän keksinnön yhdistelmät ovat nopeasti ja täydellisesti kylmään veteen liukenevia, esim. 4°C :seen, ja niitä voidaan käyttää kalvojen valmistukseen, joilla on riittävä liukoisuus ollakseen käyttökelpoisia maanviljelysruiskemenetelmissä. Tällaiset kalvot liukenevat täydellisesti veteen lämpötiloissa, joita normaalisti esiintyy tällaisessa maatalouskäytössä; esim. noin $4-20^{\circ}\text{C}$. Jommalla kummalla menetelmällä tämän keksinnön edullisista yhdistelmistä valmistetut kalvot ovat lisäksi riippumattomia kosteudesta, kuten on todistettu parantuneella kuivapakkauspudotuslujuudella, ja ne ovat myös hyvin liukuvia, jopa suhteellisen korkeissa suhteellisissa kosteuksissa.

Paitsi kylmään veteen liukenevuutta, on tämän keksinnön yhdistelmissä sulasuulakepuristamalla valmistetuilla kalvoilla ominaisuuksia, jotka ovat yhtä hyviä tai parempia kuin kalvoilla, jotka on valmistettu vesivalulla. Samalla, kun sulasuulakepuristamalla valmistettujen kalvojen liukoisuusnopeus joissakin tapauksissa on jonkin verran alhaisempi kuin kalvoilla, jotka on valmistettu vesivalulla, ovat sulasuulakepuristetut kalvot parempia lujuusominaisuuksiltaan (esim. kuivajousto, märkäpakkauspudotuslujuus, kuivapakkauspudotuslujuus, vetolujuus ja jännitysjuoustavuus). Kalvon valmistamismenetelmällä on hyvin vähän tai ei ollenkaan vaikutusta sellaisiin tekijöihin kuin aineosien yhteensopivuus, kuumasaumautuvuus ja liuku.

Tämän keksinnön kylmään veteen liukenevat pakkauskalvot ovat erityisen käyttökelpoisia jauhemaisten, pölyävien, haitallisten, ärsyttävien ja/tai myrkyllisten aineiden pakkaamiseen, jotka täytyy dispergoida, liettää, suspendoida tai liuottaa veteen tai liuotinseoksiin, joissa vesi on aineosana. Tästä syystä nämä kalvot ovat erityisen sopivia maanviljelyskemikaalien pakkaamisen. Tämän keksinnön yhdistelmistä valmistetut kalvot sopivat hyvin jauhemaisten aineiden pakkaamiseen, jotka pyrkivät kuivaamaan kalvon. Tällaiset kuivaavat jauhemaisten aineet haurastaisivat alan aikaisemmat kalvot, mikä tekee mahdottomaksi kuljettaa tällaisia jauhemaisten aineita sisältäviä kalvopakkauksia murtumatta, varsinkin kylmällä säällä. Tämän keksinnön kalvoja voidaan käyttää myös nestemäisten aineiden

pakkaamiseen, kuten nestemäisten maanviljelysvalmisteiden, jotka on dispergoitava veteen ja jotka pohjautuvat veden kanssa sekoittumattomiin ja polyeteeniglykoliin sekoittumattomiin öljyihin ja hiilivetyihin, kuten sykloheksaaniin, mineraaliöljyyn ja paloöljyyn. Esimerkkejä aineista, joita voidaan edullisesti pakata ennalta mitattuina annoksina tämän keksinnön kalvoista valmistettuihin pakkauksiin, ovat kasvinsuojeluaineet (kuten hyönteismyrkyt, rikkaruohomyrkyt, sukkulamatomyrkyt ja sienimyrkyt), puhdistustuotteet (kuten pesuaineet, valkaisuaineet ja emäksiset tuotteet), prosessikemikaalit (kuten polymerointikatalyytit, kimrööki, aktiivihili, pigmentit ja väriaineet), elintarvikkeet ja elintarvikelisiä aineita. Muita käyttäjiä ovat yhteen sopimattomien aineiden, kuten jauhон ja öljyn ennalta mitattujen määrien valmistaminen erillisiin vesiliukoisiin kalvopakkauksiin ja käärimällä nämä erilliset pakkaukset yksinkertaiseen kosteustiiviiseen pakkausaineeseen. Käytettäessä erilliset vesiliukoiset pakkaukset, jotka sisältävät ennalta mitattut annokset lisäainetta tai kemikaalia, pannaan samanaikaisesti nesteeseen sopivassa sekoituslaitteessa, estäen siten ennenaikaisen reaktion tai sekoittumisen ja poistaen mittausvirhelähteet.

Vesiliukoisen pakkauksen suojaamiseksi varastoinnin, kuljetuksen ja käsittelyn aikana, tyylisi käyttää päällyskäärettä. Ei ole tarpeen, että tällaiset päällyskääreet ovat kosteustiiviitä pakkausten normaalin käsittelyn vaurioitumisen vähentämiseksi. Kosteuden kestävä kääre on yleensä edullinen, koska se estää vaurioitumisen ilmakehän kosteuden, kuten sateen ja sumun vaikutuksesta ja satunnaisesta kosketuksesta veden kanssa räiskymällä tai määristä käsistä, sekä myös kalvon haurastumisen ja siitä seuraavan murtumisen kosteuden vähenemästä hyvin kylmissä olosuhteissa. Tämä kosteuden kestävä päällyste voidaan laittaa joko yksittäisille pakkauksille tai pakkausryhmille, kumpi tahansa näyttää enemmän toivottavalta kutakin tapausta varten. Voidaan käyttää kosteuden kestäviä laatikoita. Tietenkin sen jälkeen, kun päällyskääre on poistettu, täytyy liukoiset pakkaukset suojata kosketuksesta veden kanssa tai ne täytyy käyttää heti.

Sopivia aineita päällyskääreiksi ovat polyolefiinikalvot, kuten polyeteeni- tai polypropeenikalvot, polyeteenillä kosteustiivistetty voimapaperi, kosteustiivis sellofaani, pergamiini, me-

tallionkolehdet, polyesterit, polyvinyylikloridit, polyvinyyliideenikloridit ja näiden aineiden yhdistelmät, kuten laminaateissa. Päällyskääreen valinnan tulisi riippua kustannuksista ja vaadittavista lujuusominaisuuksista samoin kuin nimenomaisesta vesiliukoisesta kalvosta ja käytetystä jauhemaisesta aineesta. Halpaa käärettä, esim. polyceteeniä, voidaan käyttää kalvoissa, jotka on valmistettu tämän keksinnön edullisista yhdistelmistä, vaikkakin tällaisten kääreiden vesihöyrynläpäisevyys on suuri.

Seuraavat esimerkit ja testimenetelmät annetaan keksinnön lähemmin valaisemiseksi ja prosentit on aina laskettu painosta ellei toisin ole ilmoitettu.

Standarditestit

I. Yhdistelmän aineosien yhteensopivuus

Tämä on testi pehmittimen tihkuttamiseksi kalvosta ympäristön olosuhteissa.

Tämä koe suoritetaan edullisesti kalvolla, joka on sulasuu-lakepuristettu tai on valmistettu liuotINVALULLA seuraavasti:

Noin 30 g hartsiseoksen varastoliuosta (10-40 %) sekoitetaan halutun määrän kanssa silloituspehmitintä huoneen lämpötilassa nopeasti pyörivällä kiekkosekoittimella, kunnes seos on silmämääräisesti tasa-aineinen. Lyhyttä höyrykuumennusta voidaan käyttää sekoittamisen helpottamiseksi. Syntynyt valuliuos kaadetaan Lucite[®] levyille ja kaavitaan kaavinterällä, jonka vällys on sellainen, että $0,025 \pm 0,050$ mm:n kalvo voidaan crottaa levyltä, mitä seuraa kuivaaminen yli yön ympäristön olosuhteissa.

Tihkuamista tapahtuu yli ei-toivotun tason, kun pehmitinkerros on silmin nähtävissä kalvon pinnalla pyyhkimisen jälkeen puuvillatukolla poikki pinnan kalvon 48 tunnin varastoinnin jälkeen 70-% suhteellisessa kosteudessa.

II. Liukoisuusnopeus kylmään veteen

Jokainen seuraavista testeistä on suoritettu kalvolla, jota on esitasapainotettu 25-70 %:n suhteellisessakosteudessa noin 24 tuntia.

A. Liukoisuusnopeus kylmään veteen ruiskutussäiliössä

Yleensä tämä koe jäljittelee säiliöolosuhteita kentällä. Kasvinsuojeluaainepakkaus pudotetaan kylmään veteen, sekoitetaan lievästi ja dispergoidaan kasvimyrkky. Saatua vesipitoinen dispersio (tai liuos) pumpataan hienon seulan läpi. Seula suihkutetaan siten nopeasti hiennolla kehittyvän nesteen sumulla ja tutkitaan jäämägeelien tai kalvopalasten suhteen.

18,9 l:n vetoinen teräsruiskutussäiliö (30,5 cm halkaisijaltaan, korkeudeltaan 55,9 cm) eristetään ja täytetään vesijohtovedellä ja jäädytetään 4°C:seen. Vettä kierrätetään nopeudella noin 1-10 galloniaa/minuutti säiliön pohjaventtiilin läpi, keskipakoispumpulla (Eastern Industries, Model D6 tyyppi 215, 1550r/min., 1-3 Amp, 0,025 KW; ja takaisin säiliön yläosaan. Testattavasta kalvosta valmistettu kuumasaumattu "tyynypakkaus", joka sisältää 100 - 200 g jauhemaista kasvinsuojeluaainetta pudotetaan säiliöön. Välittömästi käynnistetään ajoitin ja "murtuma-aika" (joka tapahtuu, kun vesi ensiksi-joutuu kosketukseen tyynypakkauksen kanssa ja sen sisältämän kasvimyrkyn kanssa) ja "vapautumisaika" (mikä tapahtuu, kun pakkaus veden tunkeutumisesta johtuen uppoaa tai kun kasvinsuojeluaaine alkaa dispergoitua ja erottua pakkauksen jäännöksistä - yleensä kasvinsuojeluaaine irtaava kelluvasta pakkauksesta) merkitään muistiin.

Välittömästi tämän jälkeen käytetään litteää teräslapasekoitinta (7,62 cm leveydeltään, 1,91 cm korkeudeltaan, 0,32 cm paksuudeltaan) kierrosnopeudella 300 r/min. Joka minuutti tarkistetaan säiliöön tuleva virtausnäyte geelin suhteen johtamalla se 50 meshin seulan läpi (aukko 0,29 mm, langan läpimitta 0,215 mm), joka on ripustettu juuri säiliön yläpuolelle. Heti, kun tämä tutkimus ei enää osoita geeliä, merkitään tämä muistiin. Tätä aikaa pidetään pätevänä osoituksena täydellisestä liukenemisestä, jos välittömästi painamalla koko säiliön sisältö seulan läpi ja huuhtomalla seula ruiskuttamalla asetonilla tai tyydyttelyllä vesipitoisella FD & C Blue 1:n liuoksella, ei havaita geeliä (jota aikaa nimitetään "täydelliseksi liukenemisajaksi"). Geelin puuttuminen, kun prosessi on kulunut loppuun 15 minuutissa, on katsottava tyydyttäväksi.

B. Kalvokiekon liukenevuusnopeus kylmään veteen

Tämä on nopea laboratoriotesti, jolla jäljitellään edellä kuvattua kylmäruiskutussäiliöliukoisuusmenetelmää. 3,18 cm:n läpimittainen kalvo paksuudeltaan 0,025 - 0,050 mm, mitataan lähimpään 0,0025 mm:n tasaosaan mikrometrillä. Kumikoria, joka on muodostettu lävistämällä 2,54 cm:n läpimittaisia reikiä kumiekkeeseen 3,49 cm halkaisijaltaan ja paksuudeltaan 0,16 cm, pannaan kalvokiekon päälle ja kahta metallirengasta, joista pienemmän läpimitta on 2,54 cm reiässä käytetään kehyksenä kiinnittämään kiekko tiiviisti. Kehys siihen asennettuine kalvoineen pannaan pienelle kolmijalalle ja lyijyluoti läpimitaltaan 2,00 - 2,38 mm sijoitetaan kalvon kehälle. Tämä lopullinen laitteisto lasketaan yhden litran lasiin, joka

sisältää 900 ml 4°C:sta vesijohtovettä ja välittömästi käynnistetään ajanottolaite. Kun luoti puhkaisee kalvokehän, merkitään aika "pudotusaika" muistiin ja käynnistetään 5,08 cm:n magneettisekoitussauva ja pidetään 75 r/min:ssa. Heti, kun tutkittaessa ei nähdä geeliä tai kalvoa, merkitään aika muistiin "täydellisenä liukenemisaikana". Tällaista tutkimusta pidetään pätevänä osoituksena täydellisestä kalvon liukenemisestä, jos välittömästi mittalasin sisällön kaatamisen jälkeen seulan läpi ja seulan kehittämisen jälkeen, kuten ruiskutussäiliötestissä ei havaita geeliä. "Lopullinen liukoisuusnopeus" saadaan jakamalla "täydellinen liukenemisaika" (minuuteissa) kalvon paksuudella (millimetreinä).

79 min/mm lopullinen liukoisuusnopeus tai sitä pienempi on hyvin sopiva tällaisten kalvojen käyttämiseen maanviljelyksen alalla. Vesivalukalvot, jotka oli valmistettu kaikista tämän keksinnön yhdistelmistä, antoivat lopullisia liukoisuusnopeuksia 59 min/mm, tai vähemmän. Sulasuulakepuristettujen kalvojen liukoisuusnopeus saattaa riippua suulakepuristusolosuhteista sekä myös pehmitin- ja/tai pinta-aktiivisen aineen pitoisuudesta. Monilla tämän keksinnön yhdistelmistä valmistetuilla sulasuulakepuristetuilla kalvoilla lopullinen liukoisuusnopeus on 79 min/mm tai sitä vähemmän.

III. Sulasuulakepuristettavuus

A. Tässä testissä käytetty koeinstrumentti on Plastometer

(Model C, F.F. Slocumb Corp., Wilmington, Delaware) sovitettuna suulakkeella, joka on 0,8 cm pitkä ja läpimitaltaan 0,20 cm. Mäntä ja paino ovat vastaavasti 100 ja 4 900 g.

Puolesta grammasta yhteen grammaan kalvoa, edullisesti kalvoliuskan muodossa (vesivalettu kalvo testistä I), pannaan Plastometer-sylinteriin 220-225°C:ssa, ja mäntä painetaan alas käsin läpäisemään kalvo. Teilon[®] tulppalaitteella aukkoa vastaan annetaan kalvoyhdistelmän testin aikana esikuumentua n. seitsemän minuuttia (rakeistettuja tai pelletisoituja yhdistelmiä voidaan myös käyttää, mutta pitempiä esikuumennusaikoja ei tarvita). Tulppa poistetaan ja männälle asetetaan paino. Kun pötty sulaa, polymeeriä alkaa pursuuta, se leikataan kaapimella ja pysäytinilmaisim käynnistetään samanaikaisesti tämän kanssa.

Vasta saatu purse kootaan kiillotetulle ruostumattomasta teräksestä tehdylle levyllä, joka on sijoitettu 7,62 cm aukon alle, kunnes nopeus näkyvästi hidastuu tai neljä minuuttia on kulunut, mikä ensin tapahtuneekin, missä pisteessä pötty leikataan ja ajoitin pysäytetään. Purse punnitaan ja "suulakepuristettavuuskerroin" lasketaan ja ilmaistaan grammoina 10 minuuttia kohti.

Kokoamisen aikana ei havaita tiikkumista tai poistokaasun kehittymistä. Purse tutkitaan sulamuodosteen tiikkumisen suhteen sen pinnalle, kirkkautensa, värinsä, sitkeytensä ja kuplien suhteen. Tiikkuminen tai haihtuminen voidaan myös todeta pehmittimen samennuksena teräslevyllä.

Yhdistelmiä, joiden suulakepuristettavuuskerroin on yhtä suuri tai suurempi kuin 0,5 - 10 minuuttia ja jotka ovat sileitä, sitkeitä (kuten todistetaan taivuttamalla pöttyä murtumatta itsensä ympäri, kupliintumattomia, tiikuuntumattomia, pidetään tyydyttävänä.

B. Sulasuulakepuristetun yhdistelmän aineosien yhteensopivuus määritetään varastoimalla pursotetta 48 tuntia 70 %:n suhteellisessa kosteudessa. Hikisten tai märkien pintojen kehittyminen tällaiselle pursotetuotteelle osoittaa käsiteltyjen aineiden epätydyttävän yhteensopivuuden.

1V Pakkaus ja käsittely

A. Typpijoustotesti

Uunikuivan kalvon kelpoisuuden käsiteltävyyden määrittämiseksi sen jälkeen, kun se tulee katkeamatta märkäsuulakepuristimesta, ripustetaan n. 2,54 cm x 10,2 cm:n vesipitoisia valukalvoja yli yön 25°C:ssa kuivassa laatikossa (joka laatikko kuivana sitä ennen on huuhdottu typellä antamaan 0-10 %:n suhteellinen kosteus). Liuskat laskostetaan tämän jälkeen lyhyessä suunnassa kaksinkertaisesti saman taitteen yli. Jos mitään säröilemistä tai murtumista ei tapahdu, pidetään kalvoa tyydyttävänä.

B. Kuumasaumautuvuus

Kalvon, (tasapainotettuna ≥ 2 tuntia 27-70 %:n suhteellisessa kosteudessa) muodostettavuus pakkauksiksi automaattisella pakkauskoneella arvostellaan käyttäen Sentinel Pacemaker Impulse Heat Sealer (Model 12 TP, Packaging Industries, Hyannis, Massachusetts). Liikutettava ylempi leuka on varustettu 0,32 cm:n nikromi-kaapimella. Sekä ylempi että alempi leuka on päällystetty Teflon[®] kyllästetyllä lasikankaalla.

Kaksinkertainen 2,54 cm x 10,2 cm:n liuska 0,025 - 0,050 mm paksuista kalvoa kuumasaumataan 2,11 ~~kg~~^{kg}/cm²:lla 3,5 sekunnin tai alemmalla impulssiajalla. Kalvo on tyydyttävästi kuumasaumautuva, jos (1) se ei pala puhki saumausvaiheen aikana ja (2) kalvon kuumasaumattu ala on ainakin yhtä luja kuin saamaamattomat alueet. Jälkimmäinen voidaan määrittää yrittämällä vetää saumaus irti. Jos liitos ei hajoa nopeammin kuin liittämättömällä kalvon osalla, voidaan kuumasaumausta pitää tyydyttävänä.

C. Märkäpakkauspudostustesti

Tämän testin tarkoituksena on vertailla 225 g pakkauskaus-
kauksen käyttäytymistä varastoinnin ja rajun kuljetuksen alaisena.

Lyijyhauleja (3,36 mm halkaisijaltaan, painoltaan 45 g) kuumasaumataan pakettiin (5,08 cm x 5,08 cm litteinä), joka paketti on tehty vesiliukoisesta 0,038 - 0,051 mm kalvosta. Paketti tasapainotetaan 55-70 %:n suhteellisessa kosteudessa (≥ 5 tuntia) ja kuumasaumataan sitten kosteuden pitävään 0,0889 mm.

laminaattikääreoseen, joka koostuu polyeteeni/alumiiniohkolehti/polyeteeni/voimapaperista. Päällystetty pakkaus tasapainotetaan halutussa lämpötilassa (≥ 15 tuntia) ja pudotetaan sitten äkkiä 1,22 m tiililattialle. Vesiliukoiset pakkaukset, jotka pysyivät vahingoittumattomina -6°C :ssa tai alempana, läpäisevät kokeen; muuten ne hylätään. Pakkaukset, jotka läpäisevät kokeen -6°C :ssa, mutta eivät -15°C :ssa, määritellään "hyviksi"; ne, jotka läpäisevät kokeen -15°C :ssa, luokitetaan "erinomaisiksi".

D. Kuivan pakkauksen pudostuskoe

Tämä koe suoritetaan samalla tavalla kuin kuvattiin märän pakkauksen pudostustestille, paitsi, että käytetty suhteellinen kosteus pakkauksen ilmastointia varten on 10-15 %. Vesiliukoiset pakkaukset, jotka säilyvät vahingoittumattomina 25°C :ssa tai alempana, läpäisevät testin; muuten ne hylätään. Pakkaukset, jotka läpäisevät testin 25°C :ssa, mutta jotka eivät tee sitä 10°C :ssa, arvostellaan "hyviksi". Pakkaukset, jotka läpäisevät testin 10°C :ssa tai alempana, määritetään "erinomaisiksi".

V. Apupakkaustestit

A. Lujuusominaisuudet

Lujuusominaisuudet ja murtovenymäprosentti mitataan 2,54 cm x 5,08 cm:n kalvoliuskoilla käyttäen Instron-koestuslaitetta, jonka kiinnityspään nopeus on 5,08 cm/min.

B. Jännitys-joustavuus

Kestävyys jännityksenalaista joustavuutta kohtaan määritetään ilmastoimalla 24 tunniksi annetussa suhteellisessa kosteudessa koestettavaa kooltaan 10,2 cm x 17,8 cm:n kalvoa. Liuskoja, jotka ovat leveydeltään 2,54 cm, kiinnitetään rinnakkain 17,8 cm:n päähän reunoistaan riippumaan kahden yhdensuuntaisen kumipäällysteleukaisen kiinnittimen väliin 1,27 cm:n päähän toisistaan samalla tasolla. 5,08 cm:n levyinen kiinnittämätön kalvo muodostaa "U"-muodon ki-ristysleukojen välissä. Kokonaisuus on järjestetty pyörittämään ki-ristysleukojen välissä. Kokonaisuus on järjestetty pyörittämään ki-ristysleukojen tasoa nopeudella 60 r/min keskustan ympäri, joka on keskustatason ympärillä tasossa 10,2 cm:n suunnassa kalvosta ja kul-

kee suljettujen leukojen keskustan läpi. Toinen leuka on kiinteä. Toinen leuka, joka painaa 681 g, on järjestetty vapaasti liukumaan ylläpitämään 1,27 cm:n yhdensuuntaisuuden kiinnitetyssä leuassa ja joka on ainoastaan testattavan kalvon jännittämä. Niinpä jokaisella laitteiston puolella kierroksella liikkuva leuka liikkuu ensimmäisen kiinteän leuan suhteen poistaen kuonan testattavalta kalvonäytteeltä ja aiheuttaa sarjan poikittaaisia tai yhdensuuntaisia ryppyjä leuasta toiseen tulevalle kalvolle. Kun leukojen välinen taso on pystysuora, pannaan testattavalle kalvolle 681 g:n paino. Liukuva leuka aikaansaa alkukuormituksen kalvolle jokaisella puolikierroksella, kun se liikkuu ääriasennostaan toiseen. Jokainen puolikierros lasketaan yhdeksi kierrosjännityspyöritykseksi. Testi päätetään, kun kalvonäyte katkeaa, mikä jättää liikkuvan leuan katkaisemaan sähkövoiman, jota käytetään tämän laitteiston käyttämiseen. Kalvot, jotka antavat yli 200 kierroskertaa murtumatta, ovat tyydyttäviä.

C. Liuku

Pursotettujen kalvojen liukumisen helppous jäykkien pintojen yli esim. kauluksen tai tuubin muodostavan pystysuoran täystäyttökoneen läpi, määritetään mittaamalla kalvon kineettinen kitkakerroin (C.O.F.). Kalvoa ilmastoidaan vähintään kaksi tuntia 50 %:n suhteellisessa kosteudessa 25°C:ssa. 5 cm levyistä kalvoa leikataan litteänä tasolle, jota ajetaan nopeudella 15 cm /minuutti, niin että kalvon konesuunta tulee samaksi tason vetosuunnan kanssa. Teräksestä tehty kiekonmuotoinen poimutin, läpimitaltaan 7 cm

jolla on koneistettu ruostumaton teräspinta ja joka painaa 2 252 g, sijoitetaan kalvolle ja pistetään aikaansaamaan mittaalkuormitus. Dynaaminen keskiarvo merkitään muistiin. C.O.F. on voima-arvo jaettuna poimuttimen painolla; C.O.F.-arvot $\leq 0,3$ ovat tyydyttäviä. (Laite, jota voidaan tähän tarkoitukseen käyttää, on "Coefficient of Friction Tester D-1055", kitkakerrointestain, jota valmistaa Kayeness, Inc., Downingtown, Pennsylvania).

Kalvon, joka on tasapainotettu 50 %:n suhteellisessa kosteudessa 25°C:ssa kaksi tuntia tai enemmän, liuku voidaan sormin arvioida rapsuttamalla taivutetun kalvon vastakkaisia pintoja peukalon ja etusormen välissä. Jos kalvopinnat liukuvat toistensa ylitse, on kalvon liukuvuus tyydyttävä.

Tämän keksinnön yhdistelmistä valmistetut kalvot vesivalulla läpäisevät kaikki testeistä I, II A, II B, III A, III B, IV A ja IV B; ne läpäisevät myöskin testit IV C ja/tai IV D. Lisäksi tämän keksinnön yhdistelmistä vesivalulla valmistetut kalvot läpäisivät testin V C yhtä hyvin. Samalla, kun kaikki tämän keksinnön yhdistelmistä valmistetut kalvot eivät sulasuulakepuristamalla läpäise testiä II B, niin kaikki kalvot, jotka on sulasuulakepuristettu kaikista tämän keksinnön yhdistelmistä, läpäisevät kaikki tällaiset vesivalukalvotestit yhdessä muiden testien kanssa. Lisäksi tällaiset sulasuulakekalvot, jotka läpäisevät testin II A (mutta ei testiä II B), ovat riittävän vesiliukoisia kenttäolosuhteissa, joissa tarvitaan hyvää sekoittamista tai alle 4°C :n vettä tavallisesti, esim. sitruslämpöalueet, jossa lämpötilat yleensä ovat väliltä $15-25^{\circ}\text{C}$ ovat yleisiä. Tällaisissa tilanteissa sulasuulakepuristettut kalvot olisivat edullisia tällaisten kalvojen parantuneitten lujuusominaisuuksien vuoksi verrattuna vesivalukalvoihin, erityisesti tilanteissa, joissa kalvoon pakataan vettä imevä aine, kuten luonnonsuojelumyrkky.

Muutamia toimenpiteitä voidaan tehdä tämän keksinnön yhdistelmistä valmistettujen kalvojen maksimiliukoisuuden lisäämiseksi. Prosessin toteutuksessa tulisi pelletisoinnissa vähentää leikkausta niin paljon kuin mahdollista, että ei aiheutettaisi faasikiteytymistä ja/tai faasierottumista. Samalla tavalla kalvon suulakepuristuksessa tämän keksinnön yhdistelmät tulisi saattaa täydellisesti sulamaan niin, että hävitetään kiteet, jotka muodostuvat pelletisoinnissa, suulakepuristetaan vähäisellä leikkauksella ja niin, että kalvon pursottamistoimituksella saadun amorfisen tuubin jäähdyttäminen tapahtuu välittömästi kalvon venyttämisen jälkeen haluttuun paksuuteen. Yhdistämisnäkökohdista voidaan käyttää pinta-aktiivisia aineita tai dispergoimisaineita kiteytymisen estoaineina ja/tai liukenemista edistävinä aineina.

Vastakohtana alan aikaisemmille kalvoille tämän keksinnön yhdistelmistä valmistetuilla kalvoilla on suurempi sitkeys (vetomurto-ominaisuudet, rasitusjoustavuus ja repimislujuus), vähemmän geeliä pursotetun kalvon pinnalla, ja ne ovat helpommin käytettävissä automaattisissa pakkauslaitteissa, koska ohjautuvuus ja kuuma- saumautuvuus ovat paremmat. Tämän keksinnön kalvoista valmistettu-

jen pakkausten parantunut pudotuslujuus tarkoittaa, että pakkauksia voidaan kuljettaa ja käsitellä alhaisemmissa lämpötiloissa pakkauksien murtumatta, mikä täten varmistaa suuremman turvallisuuden ja taloudellisuuden käyttäjälle. Tämän keksinnön edullisimmista yhdistelmistä valmistettujen pakkausten parantunut kuivapakkauspuhdotuslujuus tarkoittaa, että kalvon kosteussuhteuttaminen ja/tai vesiliuokoinen pakkaus on vähemmän ratkaiseva kalvon muodostamisen aikana ja automaattisten pakkausvaiheiden aikana. Kaupallisesti kosteudenkestävimmät kääreet näitä kylmään veteen liukenevia kalvopakkauksia varten, tämän keksinnön mukaisesti, voidaan korvata halvemmillä aineilla (esim. polyeteenillä). Lisäksi kasvinsuojeluaineita, joiden on tarkoitettu kosteuttavan ja haurastuttavan päällään olevat kalvot, voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisten edullisten kalvojen puhdotuslujuuden parannuksella alhaisessa lämpötilassa.

Esimerkki 1

A. Jauhesyötön valmistus sulasuulakepuristusta varten

Seuraavat jauheet syötettiin nauhasekoittimeen, jonka kapasiteetti on 85 l: 11,4 kg Elvanol[®] 51 - 0,5 G pienimolekyyllistä polyvinyylialkoholia (viskositeetti 4 - 6 cP ja hydrolyysiaste 87,7 - 89,7 mooli-%); 7,94 kg Elvanol[®] 52-22 G keskimolekyyllistä polyvinyylialkoholia (viskositeetti 21 - 25 cP ja hydrolyysiaste 87,2 - 89,2 mooli-%); 3,40 kg vinyylialkoholi/metyyylimetakrylaatti-sekapolymeeriä (viskositeetti 20 - 35 cP, ja hydrolyysiaste 99,5 - 100 mooli-%).

Liuos, jossa oli 4,5 kg Union Carbide Carbowax[®] 400 polyeteeniglykolia (keskimääräinen molekyylipaino 380 - 420) ja 1,1 kg vettä, ruiskutettiin rummuttaen edellä sekoitetuille jauheseoksille. Vesi edistää poletyleeniglykolin absorptiota polymeereihin ja lisää syntyvän jauheseoksen juoksevuutta.

B. Pelletointi: jauhesyötön kaksoissuulakepuristus

Edellä saatu jauhe syötettiin painovoimalla kaksikierresulasuulakepuristimen suppilon läpi (Sentinel E-50, Model 20 T, Packaging Industries; Hyannis, Mass.) L/D 16/1:lla ja poistetaan

kiekon keskustaan, jossa on 3 mm läpimittaisia reikiä (pelletointiruuvit: E-50-2).

Suulakepuristusolosuhteet olivat seuraavat: suulakesylinttilämpötila $180 - 210^{\circ}\text{C}$ kierrosluvulla 14 r/min; alipaine (48 cm vettä) aikaansaatiin poistopäähän; saatiin 228°C :n sulamislämpötila ja $42,2 \text{ kg/cm}^2$ paine.

Läpikuultavia vaaleankeltaisia sauvoja valmistettiin nopeudella 6,4 kg/tunti ja jäädytettiin ilmakaapimilla, joita kuljetusnauha kuljetti ja murskattiin kierrossa pelleteiksi, joiden kosteuspitoisuus on alle 0,5 %.

C. Kaksinkertaispuhalluskalvon muodostus

Pelletit syötetään edellä esitetyn tyyppiseen suulakepuristimeen (poistoaukot suljettuina), mutta varustettuna 10 cm läpimittaisella rengasmaisella suuttimella ja seulatiivisteillä seuraavissa mitoissa 20/40/60/80/20. Suulakepuristusolosuhteet olivat: 9 r/min ruuveille, sylinterisuulakelämpötilat $199 - 223^{\circ}\text{C}$, sulamislämpötilat 212°C ja paine 218 kg/cm^2 .

Saatu pystysuora sulatuubi jäädytettiin ilmarenkaalla, puhallutettiin ilmalla, latistettiin, poimutettiin ja käärittiin rullalle. Latistetun tuubin teon jälkeen ja leikkauksen jälkeen saatiin kalvo, jonka laakaleveys oli 34 - 38 cm ja paksuus 0,0254 - 0,076 mm (kalvon laajennus- ja paksuusvaihtelut aiheutuvat putkitettaessa käytetyistä eri puhallusasteista). Saatu kalvo oli kirkas ja läpikuultava ja siinä oli vähemmän ryppyjä kuin samalla tavalla 100 painoyksiköstä Elvanol[®] 51-0,5 puhalletulla kalvolla ja 15 paino-osaa PEG 400 vertailuna. Kalvonäyte, jonka paksuus oli 0,0254 mm, antoi testattuna testin II B:n mukaan (kalvon kylmään veteen liukenevuussuhde) 0,12 minuutin pudotusajan ja lopulliseksi liukenevuusnopeudeksi 5,51 min/mm.

Esimerkki 2

Osa esimerkin 1 mukaisesti valmistetusta latistetusta tuubista leikattiin antamaan leveydeltään 37,5 cm kalvo, joka käärittiin kartonkisisuksille muodostamaan kalvorullia. Rullaa tällaista kalvoa käytettiin tyhjien "tyynypakkausten" valmistamiseen pak-

kauslaitteistossa, jossa kalvon pitkittäisreunat käännettiin tois-
tensä yli 1,9 cm ja kuumasaumattiin täten pitkittäissauman muodos-
ttamiseksi ja poikittaiset kuumasaukaukset muodostettiin 30,5
cm:n välein 10 - 15 pakkauksen/minuutti muodostamiseksi automaat-
tisella /yhtäjaksoinen toiminta) pystysuoralla muodostus-täyttö-
ja saumauskoneella. Poikittaissaumaukset tehtiin nikromi-nauha-
impulssisaumajalla kun taas pitkittäis-kuumasaukaukset jatkuvasti
kuumennetulla sauvatyypisellä saumajalla. Kumpikin saumausele-
mentti oli päällystetty lasikangaskyllästetyllä Teflon[®]-polymeeril-
lä. 50 %:n suhteellisessa kosteudessa ohjautuvuus rullien yli, liu-
kuvuus kokoavassa ja muodostavassa letkussa ja kuumasauhausolosuh-
teet olivat parempia kuin vertailua varten rinnakkaishakemuksen
n:o 525 446 mukaisesti, pienimolekyylisestä polyvinyylialkoholista,
Carbowax[®] 400 ja Zeolex[®], liukuaineena, valmistetulla kalvolla.

Esimerkki 3

Normaalitestin II A

Esimerkin 2 mukaisesti valmistettuja tyynypakkauksia valmis-
tettiin sisältäviksi jauhemaista kasvinsuojeluainetta ja testattiin
normaalitestin II A mukaisesti (käyttäen pumppausnopeutta 3,8 l/
min) antamaan 0,35 minuutin "hajoamisaika" ja 0,65 minuutin "irrot-
tumisaika" (pakkaus upotettuna); 1,85 minuutissa kalvo oli täysin
liuennut. Mitään geeliä ei havaittu pumpattaessa säiliön sisältö
50 mesh'in seulan läpi 14 minuutin kuluttua em. käsittelystä.

Esimerkki 4

Täytepakkausvarastointi ja ruiskutus

Tehtiin kuumasaumattu pakkaus (18,4 cm:n litteänä makaava
korkeudeltaan 12,7 cm) esimerkin 2 mukaisesti ja täytettiin 226
g:lla Lannate[®] 90 WD-metonyylikasvinsuojelumyrkkyä. Pakkaus il-
mastoitiin 50 %:n suhteelliseen kosteuteen ja kuumasaumattiin sit-
ten kääreeseen. Lopullinen pakkaus varastoitiin sitten 21 päivää
45°C:ssa, tällä tavalla jäljitellen n. vuoden kasvinsuojeluaincen
varastointia. Kemiallinen analyysi ei osoittanut muutosta aktiivi-
sen aineosan teossa varastoinnin aikana.

Vahingoittumattomasti saatu pakkaus toimitettiin helposti

kääreestään ja sen havaittiin läpäisevän suihkusäiliöttestin (normaalitestin II A).

Esimerkit 5 - 11

5. Kuumasaumattuja tyynypakkauksia (16,2 cm leveät x 12,7 cm korkeat) tehtiin kaksoiskappaleina esimerkin 2 mukaisesti, kukin täytettynä 113 g:lla Benlate[®]-benomyyliä ja jokainen käärittyinä voimapaperi/polyeteenikalvo-kääreeseen.

6. Esimerkki 5 toistettiin korvaten Benlate[®]-benomyyli 113 g:lla Manzate[®]-D:ia.

7. Esimerkki 5 toistettiin korvaten Benlate[®]-benomyyli 113 g:lla Manzate[®]-200 sienimyrkkyä (sinkki-ionin ja mangaaniety-leeni-bis-ditiokarbamaatin koordinaatitotuote).

8. Esimerkin 5 mukaisia kuumasaumaustyynypakkauksia täytettiin 113 g:lla Benlane[®]-benomyyliä ja upotettiin sitten 680 g:aan Manzate[®]-D maneb, joka oli voimapaperi/polyeteenikalvosta kuumasaumaamalla tehdyssä pakkauksessa (14 cm leveä x 25 cm korkea).

9. Esimerkki 8 toistettiin korvaten Manzate[®]-D maneb Manzate[®]-200 kasvinsuojelumyrkkyllä.

10. Kuumasaumattuja tyynypakkauksia (16,2 cm leveät x 35,5 cm korkeat) valmistettiin esimerkin 2 mukaisesti, jokainen täytettynä 566 g:lla Benlate[®]-benomyyliä, upotettiin 3,4 kg:aan Manzate[®]-D joka oli voimapaperi/polyeteeni-kalvosaumatusta säkissä (28 cm leveä x 51 cm korkea).

11. Esimerkki 10 toistettiin korvaten Manzate[®]-D-maneb Manzate[®]-200 hyönteismyrkkyllä.

Jokainen esimerkkien 5 - 11 pakkauksista pidettiin 21 päivän ajan uunissa 45°C:ssa. Sen jälkeen avattiin yksi pakkaus kustakin koeryhmästä. Kasvinsuojeluaineen kemiallinen analyysi kustakin avatusta pakkauksesta osoitti, että yhdessäkään avatuista pakkauksista ei ollut tavattu pilaantumista tai kasvinsuojeluaineen ikääntymisestä johtuvaa vahingoittumista.

Jokainen jäljelle jääneistä esimerkkien 5 - 11 rinnakkaispakkauksista tasapainotettiin 10°C:ssa ja tiputettiin sitten 120 cm:n korkeudesta litteä puoli alaspäin. Mitään pakkauksen murtumista ei aiheutunut tästä pudotuskokeesta.

Tämän pudotuskokeen jälkeen voimapaperi/poleteenikalvo-pakkausten sisältö saatettiin testiin II A, josta saatiin seuraavat tulokset.

Taulukko 1

Esimerkki	Aika minuuteissa		
	Murtuminen	Irrottuminen	Täydellinen liukene- minen
5	1,2	1,0	10,5
6	0,6	1,1	8,0
7	1,0	1,5	10,0
8	2,4	3,0	11,9
9	2,5	3,1	11,9

Esimerkki 12

Apupakkaustestit

Esimerkin 1 mukaisesti valmistettu kalvo saatettiin normaallitesteihin V A, B ja C antamaan seuraavat tulokset:

Taulukko 2

Venymä*	143/173
Vetojännitysmoduuli*	9271/4333 kg/cm ²
Myötöraja*	218/211 kg/cm ²
Venytysmurtolujuus*	655/303 kg/cm ²
Kertokierrätysten lukumäärä*	730/860
Luistokerroin	0,23

*konesuunta/poikkisuunta

Esimerkki 13

Seuraavat aineosat (laskettuna 100 paino-osaa kohti hartsi-seosta) syötettiin nauhasekoittimelle: 50 osaa Gelvatol[®] 20-30 (pienimolekyylinen polyvinyylialkoholi, jonka viskositeetti on väliltä 4 - 6 cP ja hydrolyysiaste väliltä 85,5 - 88,7 mooli-%); 35 osaa Gelvatol[®] 20-60 (keskimolekyylinen polyvinyylialkoholi, jonka viskositeetti on väliltä 21 - 25 cP ja hydrolyysiaste väliltä 85,5 - 88,7 mooli-%); 15 osaa esimerkin 1 sekapolymeeriä; 25 osaa

Garbowax[®] 400-poleteeniglykolia; 1 osa Zeolex[®] 23-A hydrattu natriumsilikaamylaatto; 0,1 osaa kalsiumstearaattia; ja 5 osaa vettä (ruiskutettuna kiinteälle seokselle sen sekoittamisen aikana nauha-kuljettimella).

Edellä saatu jauheseos syötettiin kaksoisruuvisulasuulakepuristimeen (Werner and Pfleiderer Corp., Waldwick, N.J.) jonka L/D oli 44/1 ja jossa on nousevia kierteitä, jotka muodoltaan sekoittavat useampia vaivausvyöhykkeitä, 5 sylinteriosaa, joista kahden osa on lähinnä ilmakehään avattavaa suulaketta kohti, jossa suulakkeessa on 25,9 cm:n läpimittaiset reiät.

Suulakepuristusolosuhteet ovat seuraavat: 185 - 230°C:een sylinterisuulakelämpötiloissa 280 r/min, kokonaisläpimeno 69,8/tunti ja syntynyt paine 0 - 1,8 kg/cm².

Edellisen mukaisesti valmistetut pelletit syötettiin Wellex Low Boy-sulasuulakepuristimelle (Wellex Inc., Blue Bell, PA), jossa on 6,4 cm läpimittainen normaaliruuvi Maddox-suuttimeen, L/D 30/1 varustettuna 40/80/80 mesh'in suodatuspakkauksella ja 15 cm:n läpimittaisella Viktor-rengasmaisella suulakkeella, jonka aukko on asetettu 0,762 mm:ksi.

Suulakepuristusolosuhteet puristetun kalvon valmistamiseksi olivat: 165 - 205°C sylinterisuulakelämpötiloilla 60 r/min, nopeuksilla sulatuslämpötiloissa 200 - 215°C ja paineessa 230 - 370 kg/cm², jolloin tuotannon nopeus 45 kg/tunti saavutetaan.

Puhalluskalvosuulakepuristus tehtiin käyttäen 2700 kg painovoimalla syötettyjä pellettejä. Suulakkeesta pystysuora purse jähmetettiin paksuna pötkönä ilmavaipalla, joka tuotiin pursetta vastaan. Tuubi keskitettiin säädettävillä, poikittaisilla ohjausrullilla; ilmaohjattuna rullissa olevista rei'istä antamaan tyyny ylitse liukuvalle tuubille. Tuubi latistettiin ilmalla ja asteittain latistettiin litistävän kehyksen läpi ja nipistettiin sitten rullilla antamaan litteänä 38 - 40 cm latistunut tuubi.

Latistunut tuubi siirrettiin rullille sullausosastoon nopeudella 100 - 150 cm/min. Astetta, johon tuubi oli latistettu ennen puristamista ja poisottovalvontaa, säädettiin antamaan keskimääräinen 0,038 - 0,051 mm:n latistettu paksuus 92 %:n saannolla, laskettuna syötetyn polymeerin painosta kalvosuulakepuristimeen. Latistettu tuubi kahtaisleikattiin kiinteillä leikkureilla, delami-

noitiin ja käärittiin kerroksittain antamaan väljästi leikattuja kalvorullia, joiden koko oli 35 cm.

Esimerkissä 5 kuvatun menetelmän mukaisesta kalvosta valmistettiin "tyynypakkauksia". Nämä tyynypakkaukset täytettiin kuitenkin 225 - 680 cm Benlate[®]-benomyyliä, ja koska pakkaustoimitus kesti useampien päivien ajan, suhteellinen kosteus vaihteli välillä 30 - 60 % pakkaustoimituksen aikana. Näissä olosuhteissa ohjaaminen yli rullien, liuku yli kokoavan kauluksen ja muodostavan letkun, ja kuumasauhausominaisuudet olivat perämmät kuin vertailukoh-teella, kuten esimerkissä 2.

Tämän esimerkin mukaisesti muodostettuja pakkauksia käytettiin sitruseräalueella tavallisissa sekoitus- ja ruiskutuslaitteistoissa. 680 g:n liukoiset pussit päällystettiin voimapaperi/polyeteenikalvolla saumattuihin säkkeihin, jotka kestivät kylmäkuljetuksen mantereen läpi rikkoutumatta tai altistamatta työnte-jiä. Tuloksena tästä ne toimitettiin rikkoutumatta ruiskutussäiliöihin saattamatta pellolla työskenteleviä alttiiksi. 19 - 24°C:n lämpötiloissa pakkaukset liukenivat riittävän nopeasti, niin että tavanomaisia sekoittamisesta aiheutuvia viivytyksiä ei tullut vastaan. Liukoisuusnopeudet olivat täysin hyväksyttäviä silloinkin, kun lisättiin suuri joukko säiliöapuaaineita ja muita kasvinsuojeluaineita, kuten ruiskutettavia öljyjä, emulsioita, maneb Manzate[®]-200 sienimyrkkyä, metomyyliä jne.

Käytettiin joukkoa 1100 - 3800 l:n sekoitussäiliöitä varustettuina joko mekaanisella tai ohivirtaussekoituksella (niinkin pieni kuin 38 l/min annostus). Säiliösekoituksista aloitettiin ruiskuttaminen 1,2 - 3,5 minuutissa ilman, että liukenemattomat kalvonkappaleet olisivat tukkineet seuloja tai suuttimia tai muuten kasautuneet.

Suihkutussäiliötesti II A antoi katkaisuaajaksi 0,5 minuuttia, irroitusajaksi 1,1 minuuttia ja testi oli täysin suoritettu loppuun 11,5 minuutissa. Muodostettiin kalvotestikickkoja II B, modifioituina niin, että niitä 25°C:ssa vedessä yhden litran lasissa sekoitettiin niin, että muodostui 4 cm:n pyörre kiekkoille, joiden paksuus on 0,046 mm, antamaan 0,3 minuutin pudotusaika ja lopullinen liukenevuusnopeus 154 min/mm. Standarditesti II B antoi nopeuden 591 min/mm 4°C:ssa. Testattuina märkäpakkausepudotuslujuus-testissä (IV C), vesiliukoiset pakkaukset pysyivät särkymättöminä

-15°C:ssa; ja kun niitä testattiin kuivapakkauspuodotuslujuusmenetelmällä (IV D), säilyivät vesiliukoiset pakkaukset särkymättöminä 0°C:ssa.

Esimerkit 14 ja 15

Valmistettiin kaksi yhdistelmää, jotka olivat samanlaisia kuin esimerkissä 13, paitsi että kummassakin niistä käytettiin 0,05 osaa kalsiumstearaattia, ja esimerkissä 14 1 osa Pluronic® F-108 -pinta-aktiivista ainetta, ja esimerkissä 15 1 osa Plurefac® A 24-pinta-aktiivista ainetta. Pluronic® F-108 on hiutalemainen, ja se sisältää 80 % polyoksieteeniryhmiä, 20 % polyoksipropeeniryhmiä ja sen molekyylipaino on n. 16 250. Pluronic® A 24 on suoraketjuinen primäärinen alifaattinen oksialkyloitu alkoholi, jonka HLB (hydrofiilinen/Lipofiilinen-tasapaino) on n:o 6. Plurefac® A 24 myy Yhdysvalloissa Basf Wyandotte Corporation.

Kumpikin yhdistelmä pelletoitettiin Werner ja Pfleiderer-pelletointilaitteessa, samanlaisessa kuin esimerkissä 13, mutta jossa on 28 mm:n ruuvien läpimitta ja L/D 28/1 ja suutin, jossa on kaksi 0,5 cm:n läpimittaista reikää. Esimerkissä 14 sylinterin suulakelämpötilat olivat 49 - 239°C, sulamislämpötilan ollessa 257°C, jolloin tuotantonopeus oli 1,8 kg/tunti kierrosluvulla 250 r/min. Esimerkissä 15 sylinterin suulakelämpötilat olivat 85 - 239°C, sulamislämpötila 261°C jolloin tuotantonopeus oli 7,7 kg/tunti kierrosluvulla 250 r/min ja 18 kg/cm² paineella. Pelletointilaitteessa käytettiin kahta sylinteriosaa, joista suutinta lähinnä oleva oli suoraan yhteydessä ilmakehään.

Puhallettu kalvo valmistettiin sulasuulakepuristamalla kummassakin esimerkissä käyttäen Killion-yksinkertaista ruuvisuulakepuristinta (Killion Extruders, Inc., Verona, N.J.), jossa on 2,5 cm:n asteittain puristava puristusruuvi, jonka L/D on 20/1 ja joka on varustettu 1,9 cm:n läpimittaisella rengasmaisella suuttimella, jonka aukon koko on 0,38 mm. Sylinterin suulakelämpötilat olivat 140 - 230°C (esimerkki 14) ja 100 - 250°C (esimerkki 15); sulalämpötilat olivat 235°C (esimerkki 14) ja 228°C (esimerkki 15) ruuvien pyörimisnopeudella r/min 45 (esimerkki 14) ja 48 (esimerkki 15) 49 kg/cm² paineella (esimerkki 14) ja 49 - 56 kg/cm² paineella (esimerkki 15). Latistettu tuubitus saatiin aikaan 7,5 - 10 cm latistusleveydellä ja paksuudella väliltä 0,025 - 0,076 mm..

Normaalisti II B antoi 0,15 minuutin pudotusajan ja 91 min/mm:n lopullisen liukenevuuden kiekolle, joka oli esimerkin 14 mukaisesti paksuudeltaan 0,056 mm, 0,8 minuutin pudotusajan ja lopullisen liukenevuusnopeuden 106 min/mm esimerkin 15 mukaiselle 0,033 mm:n paksuiselle kiekolle. Sekä esimerkin 14 että 15 kalvot läpäisivät märkäpakkauspudotuslujuuskokeen (IV C) -15°C :ssa ja kumpikin läpäisivät kuivapudotuslujuuskokeen (IV D) 0°C :ssa.

Esimerkki 16

Pelletointi ja puhallussuulakepuristus toistettiin samantlaisissa laitteistoissa kuin esimerkissä 14 ja 15, käyttäen yhdistelmiä, jotka sisältävät 45 osaa matalamolekyyliipainoista polyvinyylialkoholia, 35 osaa keskimolekyyliipainoista polyvinyylialkoholia, 20 osaa nimettyä ~~se~~sekapolymeeriä, 25 osaa polyeteeniglykolia, 10 osan hydrattua natriumsilikoaluminaattia ja 0,02 osaa kalsiumstearaattia. Sylinterisuuttimen lämpötilat olivat $200 - 250^{\circ}\text{C}$, sulatelämpötila oli 250°C ; ruuvien pyörimisnopeus r/min oli 250; paine oli $1,8 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ ja tuotanto oli 1,3 kg/tunti. Kalvon liukokisuustesti 25°C :ssa antoi tiputusajaksi 0,55 minuuttia ja lopulliseksi liukoisuusajaksi 67 min/mm kiekolle, jonka paksuus on 0,051 mm.

Esimerkit 17 - 19

Valmistettiin puhallettuja kalvoja käyttäen yksinkertaista asteittaisesti puristavaa polyeteeni-tyyppistä ruuvia (sylinterin läpimitta 5 cm) malli 1027 Hartig Extruder (Ratio 7,69, L/D 20/1; Hartig Machine Co., Hillside, N.J.), varustettuna 10 cm:n läpimittaisella rangasmaisella kalvosuuttimella. Kalvot puhallettiin hihnalla sekoitetuista syöttöaineista, joiden koostumus oli seuraava:

Taulukko 3

Esimerkki	<u>Hartsisekoitus</u>			<u>Pehmitin</u>
	20-30 <u>paino-%</u>	20-60 <u>paino-%</u>	Esimerkin 1 <u>sekapolymeeriä</u>	Paino-osaa 100 paino- osaa kohti hartiseos- ta Carbowax 400 [®] (PEG)
17	50	35	15	20
18	55	35	10	20
19	50	40	10	20

Sylinterisuulakkeen lämpötilat olivat 175-225°C, sulatettuna 233-243°C:seen ruuvilämpötiloilla kierrosluvuilla 55-65 r/min. 81-105 ^{kg}cm² paineissa.

Valmistettiin esimerkkien 17-19 mukaisesti saatuja kuumasau-
mautuvia tyynypakkauksia, jotka sisälsivät 225 g Lannate[®] 90 WD
metomyyliä. Pakkaukset tasapainotettiin 54 %:n suhteelliseen kosteu-
teen ja käärittiin sitten kosteuden kestäväään päällyskääreeseen,
joka oli voimapaperi/kalvo/polyeteeniä ja päällyys kuumasaumattiin.
Nämä pakkaukset sijoitettiin aaltopahvilaatikon erillisiin laati-
koihin ja tämä kokonaisuus jäähdytettiin -6°C:seen. Täytetty laatik-
ko pudotettiin sitten kolme kertaa (ensimmäisen kerran pohjalleen
ja kaksi kertaa kummallekin kyljelleen) 120 cm korkeudesta betoni-
lattialle. Päällykset avattiin ja vesiliukoisten pakkausten havait-
tiin olevan täysin vahingoittumattomia. Eräs sulasuulakepuristettu
vertailukalvo, joka oli valmistettu 100 paino-osasta Gelvatol 20-30,
16 paino-osasta Carbowax[®] 400 polyeteeniglykolia, 1 paino-osasta
Zeolex[®] 23 A, hydratusta natriumsilikoaluminaatista (liukuaine) ja
0,15 paino-osasta magnesiumstearaattia, antoi särkyneitä pakkauksia
tähän testiin alistettuina.

Esimerkit 20-21

Valmistettiin vesivalukalvoja scuraavilla yhdistelmillä
paksuus 0,038 mm:

Taulukko 4Elvanol[®]

<u>51-05</u> <u>paino-%</u>	<u>52-22</u> <u>paino-%</u>	<u>Esimerkin 1</u> <u>sekapolymeeriä (paino-%)</u>	<u>PEG 400</u>
50	35	15	20 paino-osaa
50	50	-	20 paino-osaa

Kuumasaumattuja näistä kalvoista tehtyjä tyynypakkauksia (6,4 cm x 7,6 cm) , jotka sisälsivät 10 g Benlate[®] benomyyli-sienimyrkkyä, pantiin yhtä aikaa Manzate[®] maneb-sienimyrkyn kanssa lasipurkkiin. Täytettyjä purkkeja ikäytettiin sitten 45°C:ssa uunissa 21 päivää ja palautettiin sitten. Kummankaan aineen huonontumista tai dispergoitumisominaisuuksien vähentymistä ei havaittu Benlate[®] - tai Manzate[®] -sienimyrkkyllä.

Kalvo-osat paksuudeltaan 0,051 mm ikäytetyistä pakkauksista, jotka on testattu Film Disc Cold Water Solubility Rate Test'illä (normaalitestit II B) antoivat pudostusajaksi 0,3 - 0,35 minuuttia ja lopulliseksi liukoisuussnopeudeksi 28 - 39 min/mm.

Esimerkit 22 ja 23

Standarditestit II A, II B, IV C ja IV D suoritettiin esimerkkien 20-21 ikäyttämällä kalvoilla ja niistä valmistetuilla paketeilla, joista saatiin seuraavat tulokset:

Taulukko 5

II A (minuutteja)				II B		III A		IV C	IV D
<u>Esimerkki</u>	<u>Murtu-</u> <u>minen</u>	<u>Irrottu-</u> <u>minen</u>	<u>Täydellinen</u> <u>liukeneminen</u>	<u>Aika</u> <u>minuutteja</u>	<u>min/mm</u>	<u>mm</u>	<u>Grammaa/10</u> <u>minuuttia</u>		
22	0,35	0,6	7,0	0,35	25	0,05	2,0	-6°C: hyväksytty -15°C: hylätty	10°C: hyväksytty
23	0,4	1,8	10,0	0,26	12	0,04	2,5	-6°C: hyväksytty	25°C: hyväksytty

772473

Esimerkit 24-29

Valmistettiin vesivalukalvoja seuraavista yhdistelmistä (paino-osina laskettuna 100 paino-osaa kohti hartsiyhdistelmää):

Taulukko 6Elvanol[®]

<u>Esimerkki</u>	<u>51-05 G</u>	<u>52-22</u>	<u>Esimerkin 1 sekapolymeeriä</u>	<u>PEG 400</u>	<u>Apuaine</u>
24	55	35	10	20	-
25	50	40	10	20	-
26	45	35	20	20	-
27	50	35	15	15	-
28	50	50	-	20	1-polyetee- nioksidi*
29	45	40	15	20	-

*"Union Carbide Polyox[®] WRPA-3154" (korkeamolekyyllipainoinen)

Standarditestit II B, III A, IV C ja IV D suoritettiin esimerkeistä 24-29 saaduilla kalvoilla sekä niistä valmistetuilla pakkauksilla seuraavin tuloksin:

Taulukko 7

<u>Esimerkki</u>	<u>II B</u>		<u>III A</u>		<u>IV C</u>	<u>IV D</u>
	<u>Pudotus- aika (min)</u>	<u>Min/mm</u>	<u>mm</u>	<u>g/10 min.</u>		
24	0,15	15	0,025	1,3	-6°C: hyväksytty -15°C: hylätty	25°C: hyväksytty
25	0,1	20	0,025	1,6	-6°C: hyväksytty -15°C: hyväksytty	25°C: hyväksytty
26	0,12	16	0,032	1,8	-15°C: hyväksytty -15°C: hyväksytty	0°C: hyväksytty
27	0,27	31	0,033	1,5	-15°C: hyväksytty -6°C: hyväksytty	0°C: hyväksytty
28	0,1	33	0,025	2,4	-6°C: hyväksytty	-
29	0,2	16	0,025	1,8	-6°C: hyväksytty	10°C: hyväksytty

Normaalitestit II A suoritettiin pakkauksilla, jotka oli valmistettu esimerkin 27 kalvosta ja jotka antoivat "murtuma-ajaksi" 0,6 minuuttia, "irrottumisajaksi" 1,7 minuuttia ja kokonaisliukoisuusajaksi 13,5 minuuttia.

Esimerkit 30-31

Valmistettiin vesivalukalvoja seuraavista yhdistelmistä (paino-osia, laskettuina 100 paino-osaa kohti hartsiseosta).

Taulukko 8Gelvatol[®]

<u>Esimerkki</u>	<u>20-30</u>	<u>20-60</u>	<u>Esimerkin 1 sekapolymeeriä</u>	<u>PEG 400</u>
30	40	50	10	20
31	50	35	15	25

Standarditestit II A, II B, III A, IV C ja IV D tehtiin esimerkkien 30-31 kalvojen pohjalta ja niistä valmistetut pakkaukset antoivat seuraavat tulokset:

772473

Taulukko 9

	II A (minuutteja)			II B		III A	IV C	IV D
	Murtu- minen	Irrottu- minen	Täydellinen liukeneminen	Pudotus- aika mi- nuutteja	min/mm			
Esimerkki								
30	0,25	0,85	6,0	0,45	43	2,6	-15°C: hyväk- syty	0°C: hyväk- syty
31	0,35	0,92	8,0	0,3	31	3,8	-15°C: hyväk- syty	0°C: hyväk- syty

24

HYV. AAKK.

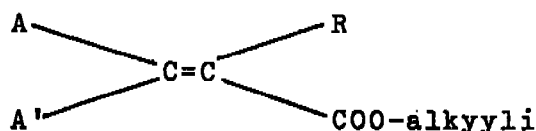
Patenttivaatimukset.

1. Polyvinyylialkoholihdistelmä, joka sopii kylmään veteen liukenevien kalvojen valmistukseen ja joka pääasiallisesti koostuu hartsiseoksesta ja 10 - 30 paino-osasta pehmitintä, nimittäin polyetyleeniglykolia, laskettuna 100 paino-osaa kohti hartsiseosta, jonka polyeteeniglykolin keskimääräinen molekyypaino on 285 - 420, tunnetaan siitä, että hartsiseos pääasiallisesti käsittää

a) 40 - 55 paino-osaa pienimolekyylistä polyvinyylialkoholia, jonka viskositeetti on 3 - 10 cP ja hydrolyysiaste 85 - 90 mooli-%,

b) 25 - 60 paino-osaa keskimolekyylistä polyvinyylialkoholia, jonka viskositeetti on 10 - 35 cP ja hydrolyysiaste 85 - 90 mooli-%, sekä

c) 0 - 20^{paino-} osaa sekapolymeeriä, jossa on 90 - 98 paino-% polymeroituja vinyylialkoholiksiä ja 10 - 2 paino-% polymeroituja esteriyksiksiä, joilla monomeerimuodossa on kaava



jossa A on H tai -CH₃,

A' on H tai -COO-alkyyli, jossa alkyyli sisältää 1 - 4 hiiliatomia, ja

R on H, -CH₃ tai -HC $\begin{smallmatrix} \nearrow \text{R}' \\ \searrow \text{COO-alkyyli} \end{smallmatrix}$, jossa R' on H tai -CH₃, ja alkyyli sisältää 1 - 4 hiiliatomia,

edellyttäen, että kun R merkitsee -HC $\begin{smallmatrix} \nearrow \text{R}' \\ \searrow \text{COO-alkyyli} \end{smallmatrix}$, ovat sekä A että A' vetyatomeja,

jonka sekapolymerin viskositeetti on 10 - 60 cP ja hydrolyysiaste 95 - 100 mooli-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdistelmä, tunnetaan siitä, että hartsiseos käsittää pääasiallisesti 40 - 55 paino-osaa pienimolekyylistä polyvinyylialkoholia, 25 - 50 paino-osaa keskimolekyylistä polyvinyylialkoholia ja 10 - 20 paino-osaa sekapolymeeriä.

772473

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdistelmä, t u n -
n e t t u siitä, että hartsiseos pääasiallisesti käsittää 40 -
50 paino-osaa pienimolekyylistä polyvinyylialkoholia, 30 - 45
paino-osaa keskimolekyylistä polyvinyylialkoholia ja 15 - 20
paino-osaa sekapolymeeriä.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen yhdistelmä,
t u n n e t t u siitä, että pehmitintä on läsnä määrässä 15 -
25 paino-osaa 100 ^{paino-osaa} osaa kohti hartsiseosta, ja pehmittimenä on
polyeteeniglykoli, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 380 -
420.

5. Patenttivaatimusten 1 - 4 mukainen yhdistelmä, t u n -
n e t t u siitä, että se sisältää 5 paino-osaa tai vähemmän apu-
ainetta 100 paino-osaa kohti hartsiseosta.

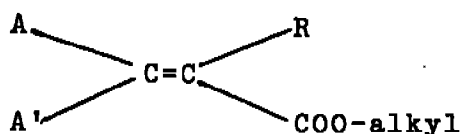
Patentkrav

1. Polyvinylalkoholkomposition, lämplig för användning vid framställning av i kallt vatten lösliga filmer, och huvudsakligen bestående av en hartsblandning och 10 - 30 vikt-% mjukgörare, nämligen polyetenglykol, per 100 viktdelar av hartsblandningen, vilken polyetenglykols medelmolekylvikt är 285 - 420, k ä n n e t e c k n a d därav, att hartsblandningen huvudsakligen omfattar

a) 40 - 55 viktdelar lågmolekylär polyvinylalkohol med en viskositet 3 - 10 cP och en hydrolysgrad på 85 - 90 mol-%,

b) 25 - 60 viktdelar medelmolekylär polyvinylalkohol med en viskositet på 10 - 35 cP och en hydrolysgrad på 85 - 90 mol-%, och

c) 0 - 20 viktdelar sampolymer bestående av 90 - 98 vikt-% polymeriserade vinylalkoholenheter och 10 - 2 vikt-% polymeriserade esterenheter, vilka i monomerform har formeln



där A är H eller -CH₃,

A' är H eller -COO-alkyl, där alkylen innehåller 1 - 4 kolatomer, och

R är H, -CH₃ eller -HC(R')COO-alkyl, där R' är H eller -CH₃, och alkylen innehåller 1 - 4 kolatomer,

förutsatt att då R betecknar -HC(R')COO-alkyl, är både A och A' väteatomer,

vilken sampolymer har en viskositet på 10 - 60 cP och en hydrolysgrad på 95 - 100 mol-%.

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att hartsblandningen huvudsakligen omfattar 40 - 55 viktdelar lågmolekylär polyvinylalkohol, 25 - 50 viktdelar medelmolekylär polyvinylalkohol och 10 - 20 viktdelar kopolymer.

3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att hartsblandningen huvudsakligen omfattar 40 - 50 viktdelar lågmolekylärt polyvinylalkohol, 30 - 45 viktdelar

medelmolekylär polyvinylalkohol, och 15 - 20 viktdelar kopolymer.

4. Komposition enligt patentkravet 2 eller 3, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att mjukgöraren finns närvarande i en mängd
av 15 - 25 viktdelar per 100 viktdelar hartsblandning, och mjuk-
göraren är polyetenglykol med en medelmolekylvikt på 380 - 420.

5. Komposition enligt patentkraven 1 - 4, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den innehåller 5 viktdelar eller mindre
tillsattsmedel per 100 viktdelar hartsblandning.

HYV. NÄHT.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI

CH

DE

H 2 500 169 (C08L 29/04)

DK

FR

GB

NO

SE

US

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

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

14.3.85 Erkki Kaintanen

Allekirjoitus