

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 890848 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **890848**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08L 27/06
C08L101/00**

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date **22.02.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.02.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **24.08.1989**

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

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

23.02.1988 US 159142

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • The Geon Company, 6100 Oak Tree Boulevard Independence, Ohio 44131-9877, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Cozens, Ross James, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Greenlee, William Samuel, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Skillicorn, Douglas Earl, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Kovia termoplastisia koostumuksia, jotka pystyvät muodostamaan mattapintaisia tuotteita

Rigida termoplastiska kompositioner, som förmår bilda produkter med matt yta

Kovia termoplastisia koostumuksia, jotka pystyvät muodostamaan mattapintaisia tuotteita

Muovattaessa jäykkiä muoveja, kuten polyvinyylikloridia (PVC), ekstrudoimalla, kalenteroimalla tai muotissa, on kiillon säätö erittäin tärkeää. Pienet muutokset muovauslämpötilassa voivat suuresti vaikuttaa valmistetun tuotteen pinnan kiiltoon. Näin on erityisesti ekstruusio-
 5 kappaleiden tapauksessa. Kiillon säätö on kriittinen tekijä sellaisissa sovelluksissa kuin rakennuslistat, missä
 10 tapauksessa eri listanosien erilainen kiiltotaso ei näytä hyvältä paikalleen asennettuna. Kiiltotasoja voidaan alentaa alentamalla ekstruusiolämpötiloja. Alemmat ekstruusio-
 lämpötilat saattavat kuitenkin johtaa huonoihin fysikaalisiin ominaisuuksiin, mikäli hartsi ei sula kunnollisesti.
 15 Matala ekstruusiolämpötila tuottaa myös karkean pinnan ekstrudoituun kappaleeseen.

Jotta ekstrudoituun, kalenteroituun tai muotissa valmistettuun jäykkään termoplastiin saataisiin himmeä
 20 pinta, tai kiiltoa voitaisiin säätää, on tavanomainen käytäntö lisätä karkeita täyteaineita koostumukseen. Karkeita täyteaineita, kuten allumiinisilikaattia ja suuripartikkelista kalsiumkarbonaattia lisätään jäykkiin koostumuksiin himmeän pinnan saamiseksi. Nämä karkeat täyteaineet
 25 ovat haitallisia koostumusten fysikaalisille ominaisuuksille ja tuotantolaitteille. Karkeat täyteaineet aiheuttavat ylimääräistä ennen aikaista kulumista ekstruusiolaitteissa. Näiden karkeiden täyteaineiden partikkelit ovat yleensä suuria, ja ne ovat yhteensopimattomia koostumuksen
 30 polymeeriverkostoon.

Olisi toivottavaa saada aikaan jäykkiä termoplastisia koostumuksia, jotka voitaisiin muovata kappaleiksi, joilla on himmeä pinta. Olisi myös toivottavaa saada aikaan himmeä pinta ilman karkeiden täyteaineiden käyttöä,
 35 ja lisääaineella, joka on yhteensopiva koostumuksen poly-

meeriverkoston kanssa. Himmeän pinnan hyvä toistettavuus yhdessä leveämmän lämpötila-alueen kanssa olisi myös erittäin toivottavaa.

Tämän keksinnön tarkoitus on tuottaa jäykkiä termoplastisia koostumuksia, joilla muovattuna, kuten ekstruusiolla, kalenteroimalla tai muotissa, on himmeä pinta, ja edullisesti sileä himmeä pinta.

Toinen tämän keksinnön tarkoitus on tuottaa PVC-kappaleita, kuten putkea, rakennuslistaa, pulloja ja ruis-
kupuristuskappaleita, joilla on alhainen kiilto ja edullisesti sileä pinta.

Lisäksi on tarkoitus tuottaa ekstrudoituja PVC-tuotteita, joilla on rapatun kaltainen ulkonäkö.

Lisäksi tämän keksinnön tarkoitus on tuottaa kappaleita, joilla on hyvä himmeän pinnan toistettavuus laajalla työstölämpötila-alueella.

Nämä ja muut tarkoitukset, jotka ilmenevät seuraavasta selityksestä, on toteutettu käyttämällä jäykkää termoplastista koostumusta, joka käsittää ensimmäisen polymeerin ja toisen polymeerin, ja jossa mainitulla ensimmäisellä polymeerillä ja toisella polymeerillä on erilaiset viskoelastiset ominaisuudet. Edullisesti ensimmäinen polymeeri on PVC ja toinen polymeeri on silloitettu PVC. Kun koostumusta käytetään kappaleen valmistukseen muovaustavalla, jossa koostumus joutuu korkeiden leikkausvoimien alaiseksi, on edullista käyttää toisena polymeerinä vähemmän haurasta polymeeriä.

Kuvio on kuvaaja, joka esittää silloitetun PVC:n jäykässä PVC-koostumuksessa vähentävän kiiltoa ja myös tekevän ekstrudoidun kappaleen pinnan kiillon vähemmän herkäksi ekstruusiolämpötilalle.

Tämän keksinnön mukaisten kappaleiden valmistukseen käytetyt polymeeriset materiaalit käsittävät polyvinyylikloridin ja vinylykloridin ja muiden kopolymeroitavien monomeerien kopolymeerit, polyesterin, polykarbonaatin,

polystyreenin, polymetyylimetakrylaatin ja vastaavat. Termi polymeeri sisältää oligometrit, kopolymeerit, terpolymerit tai korkeamman asteen polymeerit, materiaalit, joita normaalisti kutsutaan termoplasteiksi tai elastomeereiksi, sekä niiden seokset. Keksintöä kuvataan jäykän polyvinyylikloridikappaleen avulla.

Tämän keksinnön mukaiset jäykät himmeäpintaiset kappaleet sisältävät sellaiset artikkelit kuten kourut, rakennuslistat, putket, pullot, kalenteroidut kalvot, ruiskupuristetut kappaleet ja vastaavat.

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset ovat jäykkiä. Jäykät koostumukset ovat sellaisia, jotka sisältävät alle 10 paino-osaa pehmitintä 100 paino-osaa polymeeriä kohden, muuta kuin stabilointiaineet, voitelu- ja työstöapuaaineet. Edullisesti koostumukset sisältävät vähemmän kuin noin 5 paino-osaa pehmitintä, edullisimmin tämän keksinnön mukaisissa jäykissä koostumuksissa ei ole mukana lainkaan pehmitintä. Termi pehmitin sisältää materiaalit, kuten öljyiset jatkamisaineet ja muut materiaalit, joiden tarkoitus on pehmentää muodostettua koostumusta.

Tämän keksinnön mukaisten koostumusten täytyy sisältää vähintään kaksi polymeeristä komponenttia, eli ensimmäinen polymeerikomponentti ja toinen polymeerikomponentti. Ensimmäisellä ja toisella polymeerikomponentilla on oltava erilaiset viskoelastiset ominaisuudet.

Eräs menetelmä erilaisten viskoelastisten ominaisuuksien aikaansaamiseksi on polymeerin silloittaminen, siten tehden polymeeri kumimaiseksi. Sen vuoksi ensimmäinen polymeeri voisi olla polyvinyylikloridi toisen polymeerikomponentin ollessa silloitettu polyvinyylikloridi. Kun polyvinyylikloridia silloitetaan, sen viskoelastiset ominaisuudet muuttuvat huomattavasti. Polyvinyylikloridin viskoelastisia ominaisuuksia tietyssä lämpötilassa voidaan muuttaa myös lisäämällä molekyylipainoa. Molekyylipainoa kuvataan tavallisesti rajaviskositeetilla (IV). Rajavis-

kositeetti mitataan menetelmän ASTM D-1243 mukaan. PVC-polymeerit, jo iden IV-arvo on suurempi kuin 1,02, edullisesti suurempi kuin 1,4, edullisemmin suurempi kuin 1,8, ovat materiaaleja, joidne korkea molekyylipaino, ja siten
5 korkea kiteisyys, aiheuttavat samanlaisen käyttäytymisen kuin silloitetulla PVC:llä lämpötiloissa, jotka ovat alle kiteiden sulamislämpötilan. Korkeamman IV-arvon materiaalilla on taipumus olla kiteisempää, ja kiteet toimivat kuten silloitus niin kauan kuin ne pidetään alle sulamis-
10 lämpötilan.

Ensimmäinen ja toinen polymeerikomponentti voivat molemmat olla mukana yhtenä hartsina. Esimerkiksi voitaisiin muodostaa ydin/kuori-polymeeri valmistamalla silloitettu PVC-ydin ja polymeroimalla sen päälle vinyylikloridia, jolloin saataisiin silloitettu PVC-ydin ja silloittamaton PVC-kuori. Tässä tapauksessa sekä ensimmäinen että toinen polymeeri olisivat läsnä samassa polymeeripartikkelissa. Silloitetun PVC-hartsin partikkelit sisältävät usein silloitettua PVC:tä että silloittamatonta PVC:tä.
15 Riippuen silloitusaineen valinnasta, silloitusaine voi olla täysin reagoinut vinyylikloridin kanssa reaktion aikaisessa vaiheessa, missä tapauksessa polymeroinnin loppuajana valmistuu PVC-homopolymeeriä, joka ei ole silloittunut.

Seuraava taulukko I, vaikkakaan ei tyhjentävästi, esittää useita edullisia mahdollisia polymeeriyhdistelmiä, joiden ensimmäisellä ja toisella polymeerikomponentilla on toivotut viskoelastiset ominaisuudet. Mitä tahansa ensimmäistä polymeeriä voidaan sekoittaa mihin tahansa toiseen polymeeriin jos polymeerit ovat yhteensopivia. Yhteensopivuus voidaan todeta polymeerien kyvystä sekoittua keskenään jolloin saatava seos on stabiili pitkäaikaisen varastoinnin tai käytön jälkeen, kuten alalla ymmärretään. Yhteensopivuutta vaaditaan muodostetun koostumuksen
25
30
35 fysikaalisten ominaisuuksien saavuttamiseksi.

Taulukko 1

	<u>Koostumus nro</u>	<u>Ensimm. poly- meeri</u>	<u>Toinen poly- meeri</u>
5	1	Polyvinyyli- kloridi	Silloitettu polyvi- nyylikloridi, erit- tään korkean moleky- lipainon polyvinyy- likloridi, silloitet- tu polyesteri
10	2	Polyesteri	Silloitettu polyvinyy- likloridi, silloitet- tu polyesteri
15	3	Polystyreeni	Silloitettu polysty- reeni
	4	Polykarbonaatti	Silloitettu polykar- bonaatti
	5	Polymetyylimet- akrylaatti	Silloitettu polymetyy- limetakrylaatti
20	6	Poly(4-metyyli- 1-penteeni)	Silloitetty poly(4-me- tyyli-1-penteeni)
	7	Nylon	Silloitettu nylon
	8	Polyarylaatti	Silloitettu polyary- laatti
25	9	Polysulfoni	Silloitettu poly- sulfoni
	10	Polyuretaani	Silloitettu polyure- taani
30	11	Silikoni	Silloitettu silikoni
	12	Vinyylikloridi- kopolymeerit	Silloitettu polyvi- nyylikloridi, silloi- tetut vinyylikloridi- kopolymeerit

	13	Kevyesti silloitet- tu polyvinyylikloridi	Raskaasti silloi- tettu polyvinyy- likloridi
5	14	Selluloosa-asetaat- ti	Silloitettu sel- luloosa-asetaat- ti
	15	Selluloosa-asetaat- ti-butyyraatti	Silloitettu sel- luloosa-asetaat- ti-butyyraatti
10	16	Ionomeeriharts- si	Silloitettu iono- meeriharts- si
	17	Termoplastinen sty- reeni-butadieeni- elastomeeri	Silloitettu termo- plastinen styree- ni-butadieeni- elastomeeri
15	18	Styreeni-akrylonit- riilikopolymeeri	Silloitettu styree- ni-akrylonitriili- kopolymeeri
20	19	Eteeni-etyyliakrylaat- tikopolymeeri	Silloitettu etee- ni-etyyliakrylaat- tikopolymeeri
	20	Eteeni-metyyliakry- laattikopolymeeri	Silloitettu eteeni- metyyliakrylaatti- kopolymeeri
25	21	Polyeteeni	Silloitettu poly- eteeni
	22	Polypropeeni	Silloitettu poly- propeeni
30	23	Akrylonitriili-buta- dieeni-styreeniko- polymeeri	Silloitettu akry- lonitriili-buta- dieeni-styreeniko- polymeeri
35	24	Polystyreeni/polyfeny- leeniksidiseokset	Silloitettu poly- styreeni, silloi- tettu polyfenylee- nioksidi

5	25 Iskunkestävä poly- styreeni	Silloitettu iskunkes- tävä polystyreeni, silloitettu polysty- reeni
	26 Polyfenyleenisul- fidi	Silloitettu polyfe- nyleenisulfidi

10 Keksintöä kuvataan edelleen edullisen suoritusmuo-
don avulla, jossa jäykkä polyvinyylikloridikappale on val-
mistettu PVC-polymeerin ja silloitetun PVC-polymeerin
seoksesta.

 Tässä keksinnössä käytettynä PVC-polymeerit tar-
15 koittavat polyvinyylikloridi-homopolymeerejä sekä vinyyli-
kloridia, johon on polymeroitu alle 50 paino-%, edullises-
ti alle 20 paino-%, yhtä tai useampaa monomeeriä, kunhan
saadaan jäykkä vinyyliklroidikopolymeeri. Sopivia komono-
meereja käytettäväksi kopolymeereissa ovat akryylihapon
20 esterit, esimerkiksi metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti,
butyyliakrylaatti, oktyyliakrylaatti, syanoetyyliakry-
laatti ja vastaavat, vinyyliasetaatti, metakryylihapon
esterit, kuten metyylietakrylaatti, etyylietakrylaatti,
butyylietakrylaatti ja vastaavat; styreeni ja styreeni-
25 johdannaiset kuten -metyylistyreeni, vinyyli-tolueeni,
klooristyreeni; vinyyli-naftaleeni; diolefiinit, kuten bu-
tadieeni, isopreeni, kloropreeni ja vastaavat; sekä minkä
tahansa tämän tyyppisten monomeerien ja muiden niiden
kanssa kopolymeroituvien olefiinisten monomeerien seokset;
30 sekä muut alan tuntijoiden tietämät monomeerit, joista
saadaan jätkeä kopolymeerejä vinyylikloridin kanssa. Ko-
monomeerin määrä, joka voidaan polymeroida vinyylikloridin
kanssa jäykän kopolymerin saamiseksi, riippuu komonomee-
rin valinnasta, kuten alan tuntijat hyvin tietävät. Jotkut
35 tässä luetelluista komonomeereista antavat ei-toivottuja

tässä luetelluista komonomeereistä antavat ei-toivottuja puolijäykkiä kopolymeerejä, mikäli komonomeeriä käytetään määrää, joka on yli 3 %. Edullisesti tämän keksinnön mukainen polyvinyylikloridipolymeeri on polyvinyylikloridihomopolymeeri.

Tämän keksinnön mukainen PVC-polymeeri voi olla valmistettu millä tahansa tunnetulla polymerointimenetelmällä, kuten massa-, suspensio-, liuos- tai emulsiopolymeeroinnilla. Massa- ja suspensioprosessit ovat edulliset menetelmät PVC-polymeerin valmistamiseksi suspension ollessa edullisin menetelmä. Kuvattava menetelmä on suspensiomenetelmä. Käytettäessä suspensiomenetelmä. Käytettäessä suspensiomenetelmää voidaan käyttää alalla tunnettuja dispergointi- tai suspendointiaineita. Esimerkkejä sopivista dispergointiaineista ovat osittain hydrolysoitu polyvinyylialkoholi, selluloosaeetterit, tärkkelys, gelatiini ja vastaavat. Käytettävä dispergointiaineen määrä on alle 2,0 paino-osaa, edullisesti alle 0,5 paino-osaa 100 paino-osaa monomeeriä kohti. Erinomaisia tuloksia on saatu käyttäen 0,05 - 0,3 paino-osaa dispergointiainetta 100 paino-osaa monomeeriä kohti.

Polymerointi initioidaan vapaaradikaalikatalyytilä. Monomeeriliukoisia tai öljyliukoisia katalyyttejä, joita voidaan käyttää tässä keksinnössä käytettyjen polyvinyylikloridipolymeerien polymerointiin, ovat alkanoyyli-, aroyyli-, alkaroyyli- ja aralkanoyyliperoksidit ja monohydroperoksidit, atsoyhdisteet, peroksiesteri, perkarbonaatit, ja muut vapaaradikaalityyppiset katalyytit. Esimerkkeinä tällaisista katalyyteistä voidaan mainita bentsoyyliperoksidi, lauryyliperoksidi, diasetyyliperoksidi, kumeenihydroperoksidit, metyylietyyliketoniperoksidi, di-isopropyylibentseenihydroperoksidi, 2,4-diklooribentsoyyliperoksidi, naftoyyliperoksidi, t-butyyliperbentsoaatti, di-t-butyyliperftalaatti, isopropyyliperkarbonaatti, asetyylisykloheksaanisulfonyyliperoksidi, disekun-

daarinen butyyliperoksidikarbonaatti, 5-butyyliperoksi-
neodekanaatti, dinomraali propyyliperoksidikarbonaatti,
atsobisisobutyronitriili, α, α' -atsodi-isobutyraatti, 2,2'-
atsobis-(2,4-dimetyylivaleronitriili), ja monet muut. Käy-
5 tettävä vapaaradikaalikatalyytti riippuu polymeroitavista
monomeerisistä materiaaleista, polymeerin molekyylipaino-
ja värivaatimuksista, polymerointilämpötilasta, jne. Mitä
tulee käytettävään katalyyttimäärään, on havaittu, että
määrä, joka vaihtelee alueella noin 0,005 - 1,00 paino-
10 osaa 100 paino-osaa monomeeriä tai monomeerejä kohti, on
tyydyttävä. On kuitenkin edullista käyttää katalyyttimää-
rää, joka on alueella 0,01 - 0,20 paino-osaa 100 paino-
osaa monomeeriä kohti.

Edullinen suspensiopolymerointimenetelmä tämän kek-
15 sinnön mukaisten PVC-polymeerien tuottamiseksi voidaan
suorittaa missä tahansa lämpötilassa, joka on normaali
polymeroitavalle monomeeriselle materiaalille. Edullisesti
käytetään lämpötilaa, joka on alueella 0 - 100°C, edulli-
semmin noin 40 - 85°C. Lämpötilan säätämiseksi polymeroin-
20 tiprosessin aikana, reaktioväliaine pidetään kosketuksessa
jäähdytyspintoihin, joita jäähdytetään vedellä, suolave-
dellä, haihdutuksella jne. Tämä toteutetaan käyttämällä
vaipallista polymerointireaktoria, jossa jäähdytysainetta
kierrätetään vaipassa koko polymerointireaktion ajan. Tämä
25 jäähdytys on tarpeen, koska lähes kaikki polymerointireak-
tiot ovat luonteeltaan eksotermisiä. On tietysti käsitet-
tävä, että lämmitysainetta voidaan kierrättää vaipassa,
mikäli tarpeellista.

Toinen polymeeri, jota tämän keksinnön edullisessa suoritusmuodossa, on silloitettu PVC-polymeeri. Termi PVC-polymeeri käytettynä kuvaamaan silloitettua PVC-polymeeriä on sama merkitys, kuin edellä kuvattaessa ensimmäisenä polymeerinä käytettävää PVC-polymeeriä, mikä sisältää vi-
5 vinyylikloridin kopolymeerit, kuten edellä selitettiin. Edullisesti toinen polymeeri on silloitettu PVC-homopolymeeri. Termi polyvinyylikloridi-homopolymeeri käytettynä kuvaamaan toista polymeeriä tässä patenttijulkaisussa si-
10 sältää polymeroidun vinyylikloridin sekä pienet määrät silloitusaineita. Teknillisesti ottaen tämän keksinnön mukainen silloitettu PVC, mikäli se on valmistettu käyttäen kemiallisia silloitusaineita, on aina kopolymeeri, koska silloitusaine kopolymeroituu vinyylikloridin kanssa.
15 Kuitenkin silloitusaineen määrä on niin pieni, että tässä patenttijulkaisussa silloitettua PVC:tä, jonka monomeereinä ovat ainoastaan vinyylikloridi ja silloitusaine, kutsutaan silloitetuksi PVC-homopolymeeriksi. Keksintöä kuvataan edullisella suoritusmuodolla, jossa tämän keksinnön mukainen toinen polymeeri on silloitettu polyvinyyliklo-
20 ridi-homopolymeeri.

Kemiallisesti silloitetun PVC:n, joka on silloitetun PVC:n edullinen tyyppi, lisäksi voidaan käyttää muullakin tavoin silloitettua PVC:tä. Esimerkiksi PVC voidaan
25 silloittaa säteilyllä, UV-valolla, lämmöllä tai polymeeroinnin jälkeisellä silloituksella käyttäen peroksideoja. Termi silloitettu PVC käytettynä tässä patenttijulkaisussa on tarkoitettu käsittämään kaikentyyppiset silloitetut PVC:t riippumatta siitä, miten silloitus on suoritettu.

30 Edullisia kemiallisia silloitusaineita ovat ne materiaalit, jotka liukenevat vinyylimonomeeriin. Silloitusaineen reaktiivisuussuhde tulee olla sellainen, että se kiinnittyy helpommin vinyylimonomeeriin kuin itseensä. Tähän liittyvien eri reaktioiden reaktionopeusvakiot
35 voidaan ilmoittaa:

k_{11}

vinyylimonomeeri + vinyylimonomeeri $\xrightarrow{\quad} \text{vinyylipolymeeri}$

k_{12}

vinyylimonomeeri + silloitusaine $\xrightarrow{\quad} \text{silloitettu}$
 5 vinyylipolymeeri

k_{21}

silloitusaine + vinyylimonomeeri $\xrightarrow{\quad} \text{silloitettu}$
vinyylipolymeeri

k_{22}

10 silloitusaine + silloitusaine $\xrightarrow{\quad} \text{silloitusainepolymeeri}$
Monomeerin reaktiivisuussuhde vinyylimonomeeriin
 (R_1) voidaan ilmoittaa:

$$R_1 = \frac{K_{11}}{K_{22}}$$

15 Monomeerin reaktiivisuussuhde silloitusaineeseen
 (R_2) voidaan ilmoittaa:

$$R_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$$

Ideaalitapauksessa R_1 :n ja R_2 :n tulo on yhtä kuin
 20 $1) R_1 \times R_2 = 1$.

Silloitusaineiden olisi edullisesti oltava täydellisesti reagoitunut ennen polymeroinnin normaalia päättymistä, jottei silloitusmonomeeriä olisi jäljellä jäännösmonomeerina vinyylipolymeerissä. Vinyylikloridin polymerointi viedään yleensä monomeerin prosentuaaliseen konversioon polymeeriksi, joka on noin 50 - 90 %, edullisesti noin 65 - 80 %. Konversiot voivat tietysti olla alempia tai korkeampia riippuen hartsin toivotuista ominaisuuksista.

30 Silloitusaineita, jotka ovat sopivia tämän keksinnön mukaisen silloitetun PVC:n valmistukseen, ovat esimerkiksi diallyyliftalaatit, kuten diallyyliftalaatti, diallyyli-isoftalaatti, diallyylitereftalaatti, jne; muut esterit, kuten diallyylimaleaatti, diallyylifumaraatti,
 35 diallyyli-itakonaatti, diallyyhliadipaatti, diallyyliat-

selaatti, diallyylisebakaatti, triallyylisyanuraatti, triallyyli-isosyanuraatti, triallyylitrimellitaatti, jne; vinyylieetterit, kuten diallyylieetteri, etyleeniglykolidivinyylieetteri, n-butaanidolidivinyylieetteri, oktade-
 5 kaanidivinyylieetteri, jne; esterit, kuten polyhydristen alkoholien di(met)akryyliesterit kuten etyleeniglykolidimetakrylaatti, dietyleeniglykolidimetakrylaatti, jne; polyhydristen alkoholien tri(met)akryyliesterit kuten trimetylolipropaanitrimetakrylaatti, trimetylolietaanitrimetak-
 10 rylaatti, trimetylolipropaanitriakrylaatti, trimetylolime-
 taanitriakrylaatti, tetrametylolimetaanitriakrylaatti, jne; polyfunktikonaaliset yhdisteet kuten bismetakryloyloksietyleeniftalaatti, 1,3,5-triakryloyyliheksahydro-
 triatsiini, jne. Seosta useammasta kuin yhdestä silloitus-
 15 aineesta voidaan käyttää. Diallyyliftalaatti on edullisin silloitusaine tämän keksinnön mukaisen silloitetun PVC-polymerin valmistuksessa.

Silloitusaine voidaan lisätä polymerointiväliaineeseen millä tahansa alan tuntijoiden tietämällä tavalla;
 20 kuten sekoittamalla vinyylimonomeeriin ennen panostusta, syöttämällä suoraan polymerointiväliaineeseen tai syöttämällä reaktoriin polymeroinnin aikana. Edullinen menetelmä on ensin esisekoittaa silloitusaine vinyylimonomeeriin ennen panostusta reaktioastiaan. Mikäli silloitetun PVC-
 25 polymerin valmistukseen käytetään massapolymerointia, voidaan silloitusaine lisätä missä kohdassa prosessia tahansa, kuten esipolymerointireaktoriin tai autoklaaviin, edullisesti silloitusaine lisätään esipolymerointireaktoriin.

30 Tässä keksinnössä käytettävän silloitetun PVC-polymerin valmistuksessa käytettävä silloitusaineen määrä on noin 0,05 - 5,0 paino-osaa, edullisemmin noin 0,15 - 1,0 paino-osaa, edullisimmin noin 0,25 - 0,6 paino-osaa 100 paino-osaa vinyylimonomeeriä kohti. Käytettävä määrä vaihtelee halutusta silloitusasteesta riippuen.
 35

Mikäli jäykkien himmeäpintaisten kappaleiden valmistukseen valitaan käytettäväksi muita polymeerejä kuin PVC, riippuu silloitusaineen valinta polymeroitavan monomeerin ja silloitusaineen suhteellisista reaktiivisuusnopeuksista. Eri monomeerien reaktiivisuudet on julkaistu hakuteoksissa, ja alan tuntijat tietävät ne hyvin.

Tämän keksinnön ratkaiseva tekijä on se, että ensimmäisellä PVC-polymeerillä ja toisella PVC-polymeerillä on erilaiset viskoelastiset ominaisuudet.

Tässä keksinnössä käytettyjen polymeerien viskoelastisten ominaisuuksien määrittämiseen käytetty menetelmä käsittää kiekkomaisen näytteen asettamisen pienen muodonmuutoksen kohteeksi (alle 1 % venymä) syklisellä tavalla käyttäen Rheometrics Mechanical Spectrometer-laitetta, joka on varustettu värähtelevillä yhdensuuntaisilla levyillä. Näytteen muodonmuutoksen aikana tietty määrä energiaa kuluu johtuen molekylaarisista segmenttien liikkeistä. Jäljelle jäävä energia varastoituu elastisilla mekanismeilla. Nämä kaksi käyttäytymistyyppiä mitataan samanaikaisesti kokeen aikana, ja ne ilmaistaan häviömodulin (G'') ja varasto- tai elastisen modulin (G') suuruuksina. Mitataan myös kompleksiviskositeetti (n^*), joka on analoginen vakiotilan leikkausviskositeetin kanssa, joka voitaisiin mitata kapillaarireometrillä.

Kompleksiviskositeetti on molekyylipainon ilmaisin. Normaali menetelmä PVC-hartsin molekyylipainon ilmaisemiseen on rajaviskositeetti (IV). Silloitetut hartsit eivät kuitenkaan ole kokonaan liukenevia, joten IV-arvoa ei voida tarkasti määrittää. Sen vuoksi tämän keksinnön mukaisen hartsien molekyylipainot ilmaistaan kompleksiviskositeetin avulla, yksikön ollessa poise. Kompleksiviskositeetti mitataan 210°C :ssa. Tässä keksinnössä toisena polymeerikomponenttina käytettäväksi sopivilla silloitetuilla PVC-polymeereillä kompleksiviskositeetti on noin $0,9 \times 10^5$ poise - $100,0 \times 10^5$ poise, edullisesti noin $4,0 \times 10^5$ poi-

se - $60,0 \times 10^5$ poise. Käyttäytymisenä $0,9 \times 10^5$ poisen kompleksiviskositeetti vastaa noin 0,8 IV-arvoa, ja $60,0 \times 10^5$ poisen kompleksiviskositeetti vastaa noin 1,5 IV-arvoa.

- 5 Toinen tärkeä tämän keksinnön mukaisten PVC-hartsien viskoelastinen ominaisuus on $\tan \delta$, joka on häviömodulin suhde energian varastointimoduliin. $\tan \delta$ voidaan ilmoittaa kaavalla:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

10

- Tan δ ilmaisee hartsissa olevan pitkäketjuhaaroittuneisuuden määrän (silloittuneisuuden). PVC-homopolymeerillä, joka ei ole silloittunut, olisi $\tan \delta$:n arvo noin 1,0. Silloittumisen tapahtuessa $\tan \delta$ pienenee. Tämän keksinnön mukaisten silloitettujen PVC-polymeerien $\tan \delta$:n arvo on alle 1,0, edullisesti noin 0,1 - 0,5, edullisemmin noin 0,2 - 0,4. Tan δ mitataan 210°C:ssa.

- Edulliset tämän keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät sekä silloittumatonta PVC-polymeeriä että silloittunutta PVC-polymeeriä. Koostumukset sisältävät yhteensä 100 paino-osaa PVC-polymeeriä, silloitettua ja silloittamatonta. Jäykkiä loppukäyttösovelluksia, kuten listoja, ruiskupuristusta ja pulloja varten silloittamatonta PVC-polymeeriä on mukana määrä, joka on noin 60 - 99,5 paino-osaa, ja silloitettua PVC-polymeeriä on noin 0,5 - 40 paino-osaa, ja silloitettua PVC-polymeeriä on noin 0,5 - 40 paino-osaa. Edullisemmin, silloittamattoman suhde silloitettuun PVC:hen on noin 80:20 - 99:1. Silloitusaste ($\tan \delta$) vaikuttaa jonkin verran halutun kiillon vähenemisen vaikutuksen antavaan silloitetun PVC:n määrään. Kun käytetään PVC:tä, jolla on korkeampi silloitusaste, tarvitaan pienempi määrä antamaan kappaleelle haluttu kiillon väheneminen. Samalla tavoin, kun käytetään kevyesti silloitettua PVC-polymeeriä, tarvitaan saman kiillon vähenemisen saavuttamiseen suurempi määrä.

Koostumukset sisältävät tavallisesti muitakin aineksia, kuten stabilointiaineita, voiteluaineita, työstö-apuaineita ja iskulujuuden parantamisaineita, jotka kaikki on tarkoitettu koostumuksen työstettävyyden ja ominaisuuksien parantamiseksi sen loppukäyttöä ajatellen.

Pieniä määriä pehmittimiä voidaan käyttää, mutta tämän keksinnön mukaisissa jäykissä koostumuksissa pehmitintä on oltava alle 10 paino-osaa 100 paino-osaa PVC:tä kohti. Edullisesti pehmittimen määrä on alle 5 paino-osaa 100 paino-osaa PVC:tä kohti. Edullisimmin koostumuksissa ei ole lainkaan pehmittimiä. Pigmenttejä ja täyteaineita, kuten TiO_2 :a tai CaCO_3 :a voidaan myös käyttää ominaisuuksien parantamiseen, kustannusten alentamiseen tai koostumusten värjäämiseen. Pieniä määriä muita lisäaineita, joita normaalisti on PVC-koostumuksissa, kuten savuamisen ja palamisen estoaineita ja vastaavia voidaan käyttää.

Tätä keksintöä kuvattiin edellä silloitetun PVC:n ja silloittamattoman PVC:n avulla. Voidaan käyttää myös kevyesti silloitettua PVC:tä, jonka $\tan \delta$ on suurempi kuin noin 0,7, edullisesti yli 0,9, voitaisiin käyttää vahvasti silloitetun PVC:n, jonka $\tan \delta$ on alle noin 0,5, edullisesti alle 0,4, kanssa. Tärkeä seikka on, että niillä on erilaiset viskoelastiset ominaisuudet. Suuremmat erot $\tan \delta$:n arvoissa kuin noin 0,1, edullisesti noin 0,3, edullisemmin noin 0,5, aiheuttavat polymeereille niin erilaiset viskoelastiset ominaisuudet, että saadaan aikaan himmeä pinta. Voidaan myös käyttää korkean molekyyllipainon PVC:tä alhaisen molekyyllipainon PVC:n kanssa himmeäpintaisten jäykkien kappaleiden saamiseksi. Sekoitettaessa kahta erilaisen molekyyllipainon PVC-polymeeriä himmeäpintaisten kappaleen saamiseksi, tulee IV-arvojen erota toisistaan vähintään 0,4 yksikköä, edullisesti 0,5 yksikköä, ja edullisemmin eron tulisi olla 0,8 yksikköä. Erinomaisia tuloksia on saatu sekoitettaessa 0,92 IV PVC:tä 2,0 IV PVC:hen. Korkean molekyyllipainon PVC:n korkea kiteisyys

toimii kuten silloitus kunnes kiteet sulavat. PVC:llä, jonka IV-arvo on 2,0, kiteiden sulamispiste on hyvin työstölämpötilojen yläpuolella. Silloitettu PVC on usein käytännössä edullisempaa kuin korkean IV-arvon PVC, koska
 5 työstölämpötila-alue ei ole yhtä kriittinen kuin korkean molekyylipainon (korkean IV-arvon) PVC:llä.

Tämän keksinnön mukaisista koostumuksista muovattava artikkeli sanelee myös käytettävän edullisen silloitetun PVC-hartsin jauhautuvuuden. Rakennuslistassa silloitetulla PVC-hartsilla tulisi olla hyvä jauhautuvuus, kun taas vähemmän jauhautuvaa silloitettua PVC:tä käytetään edullisesti ruiskupuristuksessa, jossa koostumukseen kohdistuu korkea leikkausvoima työstön aikana. Edullinen käytettävä jauhautuvuusaste riippuu yksittäisiin partikkeleihin kohdistuvasta leikkausvoimasta. Esimerkiksi, kun
 10 matriisi on pehmeämpää koostumusta, kuten jos alhaisen molekyylipainon PVC:tä käytetään ensimmäisenä polymeerinä, kohdistuu hartsipartikkeliin vähemmän leikkausvoimaa, kun jos matriisi on kovempaa koostumusta kuten sellaista, joka saataisiin aikaan käyttämällä korkean molekyylipainon hartsia.
 20

Hartsin jauhautuvuuden arvo ilmaisee suhteellista helppoutta, jolla rakeet hajoavat agglomeraateiksi ja edelleen primääripartikkeleiksi. Eräs menetelmä hartsin
 25 jauhautuvuuden testaamiseksi on asettaa tietty määrä hartsia mortteliin, ja jauhaa hartsi jauhinsauvalla. Mitä parempi jauhattavuus, sitä paremmin hartsi hajoaa. Jauhautuvuus arvostellaan subjektiivisesti asteikolla 0 -5, 0 ollessa erittäin jauhautuva ja yhtenevä parhaiten jauhautuvan tunnetun PVC:n kanssa. Taso 5 on yhtenevä joustavan laadun yleiskäyttöhartsin kanssa. Arvot väliltä 0 - 5 jaetaan sen mukaan, miten ne suhtautuvat viitestandardeihin, jotka ovat seoksia 0-arvon hartsista ja 5-arvon hartsista. Ekstruusiosovelluksia varten tämän keksinnön mukaisissa
 30 koostumuksissa käytetään silloitettuja PVC-hartseja, joi-

den jauhautuvuusarvo on 2 tai alle, edullisesti niiden jauhautuvuusarvo on 1 tai alle, ja edullisimmin niiden jauhautuvuusarvo on 0. Ruiskupuristussovelluksissa silloitettujen PVC-hartsien jauhautuvuusarvo on noin 1 - 5. Oikean hartsin valinnan, eli sen jolla on oikea jauhautuvuusaste, määrää sen leikkausvoiman määrä, jonka alaisiksi hartsipartikkelit joutuvat työstön aikana, ja se voidaan helposti määrittää yksinkertaisella kokeilulla tietyllä menetelmällä, jonka alan tuntijat hyvin ymmärtävät.

10 Vertailun vuoksi valmistakaa seoksia Geon 92:sta (vähäkuorinen, pallomainen PVC-hartsi, jota valmistaa B F Goodrich US-patentin 3 706 722 mukaisella menetelmällä), joka on tunnettu erinomaisesta jauhautuvuudestaan, ja Geon 30:stä (ei-kuoreton yleiskäyttöön tarkoitettu joustavan
15 laadun PVC-hartsi, jota valmistaa ja myy B F Goodrich) seuraavasti:

Vertailustandardi "0" on seos: Geon 92: 100 osaa ja Geon 30: 0 osaa.

20 Vertailustandardi "1" on seos: Geon 92: 80 osaa ja Geon 30: 20 osaa.

Vertailustandardi "2" on seos: Geon 92: 60 osaa ja Geon 30: 40 osaa.

Vertailustandardi "3" on seos: Geon 92: 40 osaa ja Geon 30: 60 osaa.

25 Vertailustandardi "4" on seos: Geon 92: 20 osaa ja Geon 30: 80 osaa.

Vertailustandardi "5" on seos: Geon 92: 0 osaa ja Geon 30: 100 osaa.

30 Vertaa testattavan hartsin jauhautuvuutta vertailustandardien jauhautuvuuteen. Valitse standardi, joka parhaiten vastaa koehartsia, ja ilmoita tämä standardi koehartsin jauhautuvuuden arvona.

Kuten edellä mainittiin, ekstruusio- ja kalentointisovelluksissa tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käytettyjen silloitettujen hartsien tulisi olla
35

erittäin jauhautuvia. Erinomainen valinta erittäin jauhautuvaksi silloitetuksi PVC-hartsiksi on huokoinen kuoreton silloitettu PVC-harts. Edullinen huokoinen kuoreton silloitettu PVC-harts voidaan määritellä hartsiksi, jonka
 5 partikkeleista yli 90 %:lla on seuraavat ominaisuudet:

a) Mainitut partikkelit ovat kuorettomia, minkä todistaa jatkuvan perisellulaarisen membraanin puuttuminen;

b) kompleksiviskositeetti on noin $0,9 \times 10^5$
 10 poise - $100,0 \times 10^5$ poise, edullisesti noin $1,0 \times 10^5$
 poise - $100,0 \times 10^5$ poise, edullisemmin noin $4,0 \times 10^5$
 poise - $60,0 \times 10^5$ poise;

c) $\tan \delta$ alle 1,0, edullisesti noin 0,1 - 0,95, edullisemmin noin 0,3 - 0,7;

d) elohopeahuokoisuus noin 0,1 - 0,8 cm³/g, edullisesti noin 0,3 - 0,5 cm³/g;

e) agglomeroitunut, ei-pallomainen muoto, jonka muototekijä on alle noin 0,85, edullisesti alle 0,83, edullisemmin alle 0,80;

f) painokeskimääräinen partikkelikoko noin 70-
 20 1000 mikronia, edullisesti noin 100 - 250 mikronia;

g) jauhautuvuus alle 2, edullisesti alle 1, edullisemmin 0;

h) pulverin sekoitusaika alle 400 sekuntia, edullisesti alle 300 sekuntia, edullisemmin alle 250 sekuntia;

i) mainittujen partikkelien pinnan ala on yli 20 % PVC, edullisesti yli 50 %, edullisemmin yli 60 % mitattuna ESCA:lla.

Kuorettomat silloitetut hartsipartikkelit voivat
 30 olla valmistettuja millä tahansa useista menetelmistä, kuten sekoitetulla vesisuspensiomenetelmällä, joka on edullisin menetelmä. Ne voivat myös olla valmistettuja massa- tai bulk-polymerointimenetelmillä, joissa polymerointi tapahtuu ilman vettä ja pinta-aktiivisia aineita.
 35 Massamenetelmä on kuvattu US-patentissa 3 522 227. Massa-

menetelmä tuottaa PVC:tä, joka on kuoretonta, koska pinta-aktiivisia aineita ei ole mukana. Käytettäessä massamenetelmää alhaisemman konversion reaktiot johtavat jauhautuvampaan hartsi-partikkeliin. Massamenetelmässä konversion monomeeristä polymeeriksi tulisi olla tavanomaisessa massapolymeroinnissa alle 65 %, jotta saataisiin erittäin jauhautuvia partikkeleita.

Massamenetelmässä vinyylidikloridia polymeroidaan massassa käyttäen kaksivaiheista prosessia, joista ensimmäisessä käytetään korkean turbulenssin sekoitusta ja toisessa erittäin kevyttä sekoitusta, tavallisesti ainoastaan tasaisen lämpötilan ylläpitämiseksi reaktiomassassa. Ensimmäisessä suuren nopeuden vaiheessa polymerointi suoritetaan 7 - 15 %:iin asti, edullisesti noin 10 %:iin. Astian sisältö siirretään sitten toiseen astiaan polymeroinnin suorittamiseksi haluttuun konversioon asti. Ensimmäisestä vaiheesta käytetään tavallisesti nimitystä esipolymerointi. Silloitusaine lisättäisiin esipolymerointiasastiaan. Yhtä astiaa voitaisiin tietysti käyttää massapolymerointiin, mutta kahden astian käyttö on edullisempaa.

Faasinvaihtomenetelmää voidaan myös käyttää tässä keksinnössä käytettyjen erittäin jauhautuvien silloitettujen kuorettomien hartsi-erien valmistukseen. Tällaista faasinvaihtomenetelmää kuvataan US-patentissa 3 706 722. Faasinvaihtomenetelmässä monomeeri on jatkuva faasi polymeroinnin alkuvaiheessa, ja noin 10 % konversiossa lisätään vettä siten tehden vedestä jatkuva faasi ja monomeeristä epäjatkuva faasi. Tämä menetelmä on luonteeltaan massatyyppin polymerointi noin 10 % konversioon asti, ja muuttuu sitten suspensiotyyppin polymeroinniksi.

Edullinen menetelmä tässä keksinnössä käytettävien jauhautuvien kuorettomien silloitettujen PVC-hartsi-partikkelien valmistamiseksi on sekoitettu vesisuspensiomenetelmä. Tässä menetelmässä vesi on polymerointiväliaineena ja vinyylidikloridin suhde veteen alueella 1,0:1,0-

1,0:10,0 on tyydyttävä. Edullisesti käytetään suhdetta alueella 1,0:1,0 - 1,0:4,0.

Tärkeä tässä keksinnössä käytettyjen kuorettomien silloitettujen PVC-hartsipartikkelien valmistusmenetelmän ominaisuus on polymerointireaktorissa dispergoitujen monomeeritippojen stabilointiin käytetty dispergointisysteemi. Kolloidisesti epästabiili systeemi johtaa tulokseen, jota kutsutaan kakuksi, eli monomeeritipat agglomeroituvat suuriksi paakuiksi, jotka ovat sopimattomia käytettäväksi tavallisiin PVC-sovelluksiin. Dispergointisysteemi, joka ei salli monomeeritippojen agglomeroitumista, johtaa pallomaisiin partikkeleihin. Tällainen menetelmä pallomaisten partikkelien tuottamiseksi on kuvattu US-patentissa 4 603 151. Tässä keksinnössä käytettävien agglomeroituneiden silloittuneiden kuorettomien partikkelien aikaan saaminen vaatii herkän tasapainon, jossa joitakin monomeeritippoja agglomeroituu, mutta liikaa agglomeroitumista ei tapahdu, mikä johtaisi ylisuurten partikkelien muodostumiseen. Tärkeä komponentti tässä menetelmässä on ioniherkkä dispergointiaine, joka paksuntaa veden. Esimerkkejä tällaisista paksuntamisaineista ja siitä, miten niitä käytetään, on esitetty US-patentissa 3 620 988. Ioniherkät dispergointiaineet, jotka paksuntavat vettä, ovat tavallisesti korkean molekyylipainon dispergointiaineita tai silloitettuja dispergointiaineita, jotka paksuntavat veden alle 2 % konsentraatioissa vedessä, edullisesti alle 0,2 %, ja edullisimmin alle 0,1 % konsentraatioissa vedessä. Sopivia ioniherkkiä paksuntavia dispergointiaineita ovat silloitetut polyakryylihappopolymeerit, silloitetut eteenimaleiinihappoanhydridipolymeerit, korkean molekyylipainon silloittamattomat polyakryylihappopolymeerit ja eteenimaleiinihappoanhydridipolymeerit ja vastaavat. Edullinen paksuntamisaine on neutraloimaton veteen liukenematon silloitettu akryylihapon interpolymeeri.

Ioniherkkänä dispergointiaineena käyttökelpoinen määrä veteen liukenematonta neutraloimatonta silloitettua interpolymeeriä tässä keksinnössä käytettyjen jauhautuvien silloitettujen hartsien valmistusmenetelmässä vaihtelee
 5 alueella, joka on noin 0,01 - 0,1 paino-osaa 100 osaa polymeroitavaa monomeeriä tai monomeerejä kohti. Edullisesti käytetty määrä on alueella noin 0,02 - 0,06 paino-osaa 100 paino-osaa polymeroitavaa monomeeriä tai monomeerejä kohti.

10 Tämän keksinnön mukaisten edullisten jauhautuvien silloitettujen hartsien valmistusmenetelmässä voidaan edullisesti käyttää muita, sekundäärisiä dispergointiaineita ioniherkän dispergointiaineen lisäksi. Dispergointiaineita, jotka pyrkivät muodostamaan hartsipartikkeleihin kuoren, kuten metyyliiselluloosaa ja korkean hydrolyysiasteen (yli 70 %) polyvinyyliasetaattia, tulee välttää.
 15

Sekundääristen dispergointiaineiden tulee olla monomeeriin liukenevia, mutta ei täysin vesiliukoisia. Sekundäärisille PVA-dispergointiaineille, mitä korkeampi
 20 hydrolysoitumis-%, sitä vesiliukoisempi on dispergointiaine. Esimerkiksi, 30 % hydrolysoitu PVA on monomeeriin liukeneva, mutta ei vesiliukoinen, 55 % hydrolysoitu PVA on erittäin liukeneva vinyyli-monomeeriin, mutta myös osittain vesiliukoinen. 72,5 % hydrolysoitu PVA on täysin vesiliukoinen, eikä sen vuoksi ole hyväksyttävissä. Täysin vesiliukoiset dispergointiaineet muodostavat kalvon polymeripartikkelin pinnalle. Öljyyn liukenevat sekundääriset dispergointiaineet, jotka eivät sisällä polyeteenioksidia, ovat sopivia. Sopivia sekundäärisiä dispergointiaineita, jotka eivät sisällä polyeteenioksidia, ovat ne yhdisteet sorbitaniesteriperheestä tai glyseroliesteri- tai polyglyseroliesteriperheistä, samoin kuin alhaisen hydrolyysiasteen (alle 70 %, edullisemmin alle 60 %, edullisimmin alle 55 %) polyvinyyliasetaatit, jotka eivät sisällä
 35 polyeteenioksidisegmenttejä. Esimerkkeinä tällaisista dis-

pergointiaineista voidaan mainita sorbitanitrioleaatti, sorbitanitristeraatti, sorbitanimono-oleaatti, sorbitanimonopalmitaatti, glyserolimono-oleaatti, glyserolimono-
 5 stearaatti, triglyserolimono-oleaatti, 50 % hydrolysoitu polyvinyylisasetaatti ja vastaavat. Voidaan käyttää myös seosta useammasta kuin yhdestä näistä dispergointiaineista. Sekundääristen dispergointiaineiden tarkoitus on lisätä polymeeripartikkelien huokoisuutta ja lisätä polymeroitiseoksen kolloidista stabiilisuutta. Polyeteenioksidia sisältämätöntä dispergointiainetta käytetään määrä,
 10 joka on tasolla noin 0,005 - 1,0 paino-osaa 100 paino-osaa monomeeria kohti, edullisesti noin 0,1 - 0,4 paino-osaa 100 paino-osaa monomeeria kohti. Useampaa kuin yhtä sekundääristä dispergointiainetta voidaan käyttää tässä keksinnössä sekundäärisen dispergointiaineen tason saavuttamiseksi. Polymerointi initioidaan vapaaradikaalikatalyytillä, joka on samanlainen, kuten aikaisemmin esitettiin PVC:n polymeroinnille.

Suspensiopolymerointimenetelmä tässä keksinnössä
 20 käytetyn jauhautuvan PVC:n valmistukseen voidaan suorittaa missä tahansa lämpötilassa, joka on normaali monomeerisen materiaalin polymerointiin. Edullisesti käytetään lämpötilaa, joka on alueella 0 - 100°C, edullisemmin noin 40-80°C.

Edullinen menetelmä tämän keksinnön mukaisten silloitettujen jauhautuvien kuorettomien hartsien valmistamiseksi sisältää ionisen aineen käytön primääridispergointiaineen desorboimiseksi pois hartsin pinnalta. Sopivia ionisia aineita ovat emäkset, jotka neutraloivat primäärisen polyakryylihappodispergointiaineen ja muodostavat suolan. Edullisesti ioninen aine on monovalenttinen epäorgaaninen tai orgaaninen emäs, kuten amiinit, natriumhydroksidi, ammoniumhydroksidi, kaliumhydroksidi, litiumhydroksidi tai vastaava. Edullisin ioninen aine on natriumhydroksidi. Divalenttiwset tai trivalenttiset aineet
 35

voivat silloittaa primäärisen polyakryylihappodispergointiaineen, ja sen vuoksi niitä ei tavallisesti valita ioniksiksi aineiksi. Edullista suoritustapaa kuvataan käyttäen natriumhydroksidia ionisena aineena. Primäärinen dispergointiaine suojaa monomeeritippoja polymeroinnin alkuvaiheessa. Ennen kuin primäärinen dispergointiaine voi oksaspolymeroitua vinyylidikloridin kanssa, lisätään NaOH:ta polymerointiväliaineeseen. Tällöin ioniherkkä primäärinen dispergointiaine turpoo ja desorboi pois tipat. Tipan suojaamisen suorittaa tämän jälkeen kooltaan kasvanut primäärinen dispergointiaine. NaOH täytyy lisätä polymeroinnin aikaisessa vaiheessa, tavallisesti konversiovälillä 0,5 - 5 % monomeeristä polymeeriksi. Jos NaOH lisätään aluksi tai ennen noin 0,5 % konversiota, desorboituu primäärinen dispergointiaine pois tipasta liian aikaisin, ja tämä voi johtaa epästabiliin suspensioon. Edullisesti NaOH lisätään 1 - 3 % konversiossa, edullisemmin 1 - 2 % konversiossa. Koska primäärinen dispergointiaine desorboidaan pois tipasta ja polymerointia jatketaan ilman primääristä dispergointiainetta partikkelin pinnalla, tuloksena saatava hartsi on ehdottoman kuoretonta. Jonkin verran primääristä dispergointiainetta voi tietysti kiinnittyä hartsi-partikkeliin olematta poikkeus tästä keksinnöstä, mutta jatkuvaa perisellulaarista membraania ei voi olla läsnä, kuten asia on normaalissa PVC-hartsissa.

Tyypillisesti lisätty NaOH:n määrä on määrä, joka nostaa pH:n arvoa noin 0,5 - 1,0 pykälää. Tavallisesti primääridispergointiaineen desorboimiseen tarvittava määrä NaOH:ta on noin 0,0010 - 0,0100 paino-osaa 100 paino-osaa monomeeriä kohti. Enemmänkin NaOH:ta voitaisiin käyttää, mutta sillä ei olisi käytännön merkitystä.

Edullisessa menetelmässä tämän keksinnön kuoretomien silloitettujen hartsi-ainesten valmistamiseksi tulisi käyttää alla kuvattua panostuskäytäntöä. Käytetty menetelmä tunnetaan nimellä (one poly floating method). Vapaara-

dikaalikatalysaattori sekoitetaan aluksi liuottimeen, kuten isopropyylialkoholiin, edullisessa menetelmässä. Polymerointireaktorin panostuskäytäntö on selvitetty alla olevissa vaiheissa.

5 a) Panosta vesi ja ioniherkkä primääridispergointiaine (aineet), joka pystyy paksuntamaan vettä, polymerointiastiaan. Primääridispergointiaine voidaan lisätä sellaisenaan, mutta se lisätään edullisesti konsentroituna vesiseoksena. Vesi ja primääridispergointiaine (aineet)
10 voidaan esisekoittaa ennen panostusta polymerointiastiaan. Vesi on edullisesti demineralisoitua vettä.

 b) Sekoita vettä ja primääridispergointiainetta (aineita), kunnes muodostuu emulsio.

 c) Hidasta tai pysäytä sekoitus siten, että saadaan aikaan ei-turbulentti virtaus.
15

 d) Panosta monomeeri(t) ja silloitusaine reaktoriin siten, että mainittu monomeeri kelluu emulgoituneen, paksuuntuneen vesikerroksen päällä.

 e) Panosta reaktoriin liuos, joka sisältää vapaa-radikaalikatalyytin ja valinnaisesti sekundäärisen dispergointiaineen (aineet). Mikäli sekundääristä dispergointiainetta ei yhdistetä katalyyttiliuokseen, tulisi se esisekoittaa monomeeriin ennen reaktoriin lisäämistä.
20

 f) Anna katalyyttiliuoksen diffusoitua monomeerikerroksen läpi.
25

 g) Kiihdytä sekoitusta siten, että koko polymerointiseos emulgoituu.

 h) Anna polymeroitua, kunnes saavutetaan 1 - 2 % konversio, lisää sitten NaOH:a primääridispergointiaineen desorboimiseksi monomeeritipoista.
30

 i) Jatka polymerointia, kunnes haluttu polymeroitumisaste saavutetaan.

Edellä kuvatun menetelmän, josta saadaan jauhautuvaa kuoretonta silloitettua PVC:tä, mukaan tuotetuilla polymeeripartikkeleilla tulisi olla painokeskimääräinen
35

halkaisija yli 70 mikronia. Partikkelien halkaisija voisi olla jopa 1000 mikronia, mutta normaalisti polymeeripartikkelien painokeskimääräinen halkaisija on alle 300 mikronia. Edullisesti useimmissa loppukäyttötarkoituksissa

5 polymeeripartikkelien halkaisija on alueella 100 - 250 mikronia, edullisimmin alueella 125 - 200 mikronia. Hartseilla, joiden painokeskimääräinen partikkelikoko on alle 70 mikronia on taipumus pölytä ja kerätä staattista sähköä niin, että ne ovat vähemmän haluttuja.

10 Tämän keksinnön mukaiset edulliset jauhautuvat kuorettomat silloittuneet PVC-partikkelit ovat agglomeroituneita, muodoltaan ei-pallomaisia. Edellä kuvattu sekoitettu vesisuspensiomenetelmä antaa agglomeroituneita, ei-pallomaisia hartsipartikkeleita. Massamenetelmä ja US-patentin 3 706 722 mukainen faasinvaihtomenetelmä antavat mo-

15 lemmat pallomaisempia hartseja kuin edullinen sekoitettu vesisuspensiomenetelmä. Erittäin hyvin menetelmä hartsien pallomaisuuden mittaamiseen on muototekijän määrittäminen optisella menetelmällä. Partikkelin kuva heijastetaan tasaiselle pinnalle kaksikulotteisen kuvan saamiseksi. Partikkelin muototekijä määritetään piirtämällä hartsipartikkelin projektion sisään ja ympäri ympyrät. Sisään piirretyn ympyrän halkaisijan suhde ympäri piirretyn ympyrän halkaisijaan on luku, joka tunnetaan muototekijänä.

25 Täydellisen ympyrän tapauksessa sisään ja ympäri piirrettyjen ympyröiden halkaisija on sama, ja sen vuoksi muototekijä on 1,0, mitä lähempänä muototekijä on yhtä, sitä pallomaisempi on partikkeli. Edullisten jauhautuvien kuorettomien silloitettujen PVC-partikkelien, jotka on

30 tehty edullisella sekoitetulla vesisuspensiomenetelmällä, muototekijä on alle 0,85, edullisesti alle 0,83 ja edullisemmin alle 0,80. Massa- ja faasinvaihtomenetelmillä tuotettujen hartsipartikkelien muototekijä on 0,87 - 0,91.

Edullisilla tämän keksinnön mukaan valmistetuilla

35 jauhautuvilla kuorettomilla silloitetuilla PVC-hartsipar-

tikkeleillä on myös korkea huokoisuus, joka on noin 0,10-0,80 cm³/g mitattuna elohopeaporosimetrillä. Edullisesti elohopeahuokoisuus on noin 0,30 - 0,50 cm³/g. Huokoisuus mitataan menetelmän ASTM D-2873 mukaan. Joskus huokoisuus
 5 mitataan DOP-huokoisuutena, joka antaa noin 0,02 cm³/g korkeampia arvoja kuin tässä ilmoitetut elohopeahuokoisuudet samalle hartsille. Käytettäessä massamenetelmää pidetään konversio alhaisena suuren huokoisuuden saamiseksi, 35 - 65 %, edullisesti 40 - 50 % monomeeristä poly-
 10 meeriksi.

Edulliset tässä keksinnössä käytetyt jauhautuvat silloitettut PVC-hartsit ovat kuorettomia. Termi kuoreton käytettynä tässä patenttijulkaisussa tarkoittaa, että hartsissa ei ole jatkuvaa perisellulaarista membraania,
 15 kuten tyypillisellä PVC-hartsilla. Hartsin pinnalla voi olla epäjatkuvia alueita tai kuorilaikkuja, mutta hartsi käsitetään kuitenkin kuorettomaksi tässä keksinnössä käytetyssä merkityksessä. Termi kuoreton tässä käytettynä tarkoittaa samaa, mitä tavallisesti kutsutaan termillä
 20 vähäkuorinen. Eräs menetelmä kuorettomien hartsien karakterisoimiseksi on hartsipartikkelin pinnan koostumuksen määrittäminen käyttäen XPS-(ESCA)-tekniikkaa. Mikäli hartsipartikkeli on täysin kuoreton, ei pinnalla ole lainkaan primääridispergointiainetta. Tämän keksinnön mukaisten
 25 hartsien pinnalla on alle 40 %, edullisesti alle 25 %, ja edullisemmin alle 10 % primääridispergointiainetta, mitattuna ESCA-menetelmällä. Pinta koostuu enimmäkseen PVC:stä ja sekundäärisistä pinta-aktiivisista aineista (huokoisuuden lisäämisaineista).

30 Tämän keksinnön mukaisten edullisten jauhautuvien silloitettujen hartsipartikkelien pintakoostumus mitattuna ESCA:lla on yli 20 % PVC:tä, edullisesti yli 50 %, ja edullisemmin yli 60 %. Tämä ilmaisee, että partikkelien kuoresta on huomattava osuus reikiä, missä mainitut reiät
 35 mahdollistavat pehmittimen helpon imeytymisen partikkelin

sisään. ESCA on lyhenne, joka tarkoittaa kemiallista analyysiä elektronispektroskopialla. ESCA-menetelmä käsittää näytteen säteilyttämisen röntgensädeputkesta tulevilla röntgensäteillä. Röntgensäteet irrottavat elektroneja atomeista, jotka ovat näytteen pinnalla. Näiden elektronien energia ja määrä mitataan. Tästä infomaatiosta voidaan määrittää, mitä alkuaineita on läsnä. ESCA:n analyysin syvyys on noin 2 - 3 nanometriä (nm), mikä tarkoittaa noin 5 tai 6 yksittäistä atomikerrosta näytteen pinnasta. Täytyy pitää mielessä, että ESCA-koe suorittaa analyysin näkemästään pinnasta. Kuorettomassa tai vähäkuorisessa hartsissa huokokset ovat auki pintaan asti, minkä vuoksi röntgensäteet pääsevät sisään huokosiin, ja tuloksissa näkyy huokosten pohjan analyysi yhtä hyvin kuin hartsipartikkelin uloimman pinnan. Tämä selittää suurelta osin sen, että kuorettoman hartsin ESCA-analyysi näyttää mukana olevan sekundääriseen dispergointiaineen. Sekundääriseen dispergointiaineen uskotaan olevan läsnä primääripartikkeleilla, jotka näkyvät katsottaessa huokosiin.

Toinen menetelmä selvittää, onko hartsi kuoreton, on katsoa hartsia suurennettuna tai ottaa mikrovalokuvia hartsipartikkeleista ja tutkia onko jatkuvaa kuorta tai perisellulaarista membraania olemassa. Mikrovalokuvassa tarkkailija voi nähdä hartsipartikkelin sisäalueille. Erittäin huokoiset, jauhautuvat partikkelit näyttävät pesusieneltä, ja niissä on paljon aukkoja, jotka avautuvat partikkelin pinnalle. Nämä aukot mahdollistavat nopean pehmittimen imeytymisen ja tekevät partikkelista jauhautuvan, joka hajoaa helposti pienempiin osiin (primääripartikkeleiksi).

Tässä keksinnössä käytettävillä edullisilla jauhautuvilla silloitetuilla kuorettomilla hartsipartikkeleilla on myös nopea pulverin sekoitusaika mitattuna käyttäen momenttireometriä ASTM D-6373-standardin mukaan. Hartsipartikkelien pulverin sekoitusaika on alle 400

sekuntia, edullisesti alle 300 sekuntia, edullisemmin alle 250 sekuntia.

Tulee käsittää, että edellä kuvattiin edullista menetelmää jauhautuvan silloitetun PVC-hartsin valmistamiseksi. Kuorettomien hartsien, jotka ovat edullisia erittäin hyvän jauhautuvuutensa vuoksi, voidaan tavanomaista silloitetun PVC:n prosessia ajaa normaalia alemmilla konversioilla ja saada näin aikaan hyvä jauhautuvuus. Konversiot, jotka ovat alle 65 % ja edullisesti noin 50 %, antavat partikkeleita, joilla on erinomainen jauhautuvuus, vaikka hartsilla on kuori.

Valmistettaessa matalakiiltoista rakennuslistaa koostumus sisältää noin 60 - 99,5 paino-osaa PVC:tä ja noin 0,5 - 40 paino-osaa silloitettua PVC:tä, edullisesti jauhautuvaa silloitettua PVC:tä. Lista ekstrudoidaan edullisesti lämpötilassa, joka on välillä 190 - 210°C. Lista voidaan ekstrudoida yhtenä kappaleena edellä mainitusta koostumuksesta tai se voidaan koekstrudoida kaksikappale-ekstrudointina, jossa on pohja- tai peruskerros ja pinta- tai hattukerros. Kaksikappale-ekstruusiossa pohjakerros voi olla tavanomaista jäykkää PVC-koostumusta, kun taas pintakerroksen tulee olla matalakiiltoista koostumusta, joka sisältää silloitettua PVC:tä. Hattukerros on tavallisesti paljon ohuempi kuin peruskerros. Esimerkiksi rakennuslistassa peruskerros voi olla noin 1 mm paksu ja pintakerros noin 0,3 mm paksu.

Kalenterointimenetelmällä valmistetuissa kappaleissa käytetään samanlaisia koostumuksia kuin edellä kuvattiin ekstruusiomenetelmälle.

Valmistettaessa kappaleita ruiskupuristuksella, käytetään edullisesti huonommin jauhautuvaa silloitettua PVC:tä. Silloitetun PVC:n ja silloittamattoman PVC:n osuudet ovat samat kuin edellä kuvattiin ekstruusiolle.

Tärkeä huomioon otettava tekijä valmistettaessa haluttuja tämän keksinnön mukaisia himmeäpintaisia kappaleita

leita on vaadittava pinnan tasaisuus. Useat asiakkaat pitävät edullisena, tai jopa vaativat, että himmeä pinta on erittäin tasainen ja yhtenäinen. Kun tarvitaan tasaisuutta, tulee käyttää erittäin hyvin jauhautuvaa silloitettua hartsia. Vaikeammin jauhautuvat hartsit eivät hajoa työstön aikana ja aiheuttavat siten ei-toivottuja möykkyjä ja epätarkkuuksia kappaleen pinnassa. Myös silloitetun hartsin määrä voi vaikuttaa pinnan tasaisuuteen. Tavallisesti käytettäessä suurempia silloitetun hartsin osuuksia koostumuksesta kuin 40 paino-osaa, on kappaleiden pinta liian karkea vaadittaessa sileää pintaa. Tulee myös ottaa huomioonk, että silloitetun PVC-hartsin silloittumisaste vaikuttaa myös tasoon, joka vaaditaan sileän pinnan saavuttamiseksi. Mitä korkeampi silloitusaste käytetyssä hartsissa, sitä pienempi määrä voidaan lopulliseen koostumukseen käyttää pinnan tulematta karkeaksi.

Muovatus kappaleen pinnan sileyden arvioimiseksi käytetään subjektiivista visuaalista arvostelumenetelmää. Kappaleiden pinnat arvostellaan asteikolla 1 - 10, jossa 1 on erittäin karkea pinta ja 10 on poikkeuksellisen sileä pinta, jossa ainoastaan noin yksi kohouma tai epätarkkuus 230 cm² pinnan alueella. Kappaleilla, joiden pinnalta vaaditaan sileää ulkonäköä, sileyden arvosana tulee olla 7 tai yli. Kappaleilla, joilla on sileyden arvo 3 tai alle, on karkea, rapattua muistuttava, ulkonäkö, jossa on kumpuileva kohoumia ja kuoppia täynnä oleva pinta, jossa korkeusero kohoumien ja kuoppien välillä on 0,076 cm tai suurempi.

Toinen tämän keksinnön mukaisten himmeäpintaisten kappaleiden ominaisuus on, että niiden pinta kiiltää vähemmän. Kiilto mitataan tavallisesti kiiltomittarilla 60° kulmassa ASTM D-523-menetelmällä. Peilillä on teoriassa kiillon arvo 100 %, vaikka täydet 100 % on vaikea saavuttaa, PVC:stä valmistetuilla kappaleilla voi olla

kiillon arvoja noin 93 %:iin asti. Rakennuslista on tavallisesti alueella noin 60 - 80 % kiilto.

5 Tämän keksinnön mukaiset koostumukset alentavat kiillon arvoa vähintään 10 % samaan koostumukseen ilman silloitettua hartsia nähden. Edullisesti kiillon aleneminen mitattuna kiiltokokeella on yli 20 %, ja edullisemmin kiillon väheneminen koostumuksilla, jotka sisältävät silloitettua PVC:tä on yli 30 %.

10 Kuten aikaisemmin mainittiin, kiillon säätö on erittäin tärkeää. Mikäli tiettyä tuotetta voidaan valmistaa erittäin kapealla kiiltoalueella, on se erittäin toivottavaa. Tuotteissa, kuten rakennuslistoissa, vierekkäisillä listakappaleilla tulee olla erittäin tarkasti sama kiilto, muuten asiakas huomaa epäyhtenäisyyden. Työstölämpötilat vaikuttavat suuresti PVC-kappaleiden kiiltoon. 15 5°C:n lämpötilan alennus ekstruusiomenetelmässä voi aiheuttaa kiillon huomattavan alenemisen. Hyvin usein tällaisia pieniä lämpötilamuutoksia voi tapahtua tahattomasti. Tämän keksinnön mukaiset koostumukset ovat vähemmän 20 herkkiä lämpötilan vaikutukselle kiiltoon.

Kuten kuvasta nähdään, ekstruusiolämpötilan ollessa noin 200°C kiillon muutosnopeus lämpötilan muutosta kohti on erittäin suuri koostumuksille, joissa on 100 paino-osaa PVC:tä. Kiillon muutos lämpötilan muutosta kohti vähenee 25 oleellisesti kun koostumukseen lisätään vain 5 paino-osaa silloitettua PVC:tä, ja muutosta ei ole lähes lainkaan kun koostumukseen lisätään 20 paino-osaa PVC:tä. Kuvan mukaisessa koostumuksessa käytetty silloitettu PVC on kuoreton- ta silloitettua PVC:tä, jonka $\tan \delta$:n arvo on 0,40. Kuvassa 30 käytetyt koostumukset ovat esimerkin 4 taulukossa VI ajoina 14 ja 17 yhdessä kontrolliajon kanssa.

Tämän keksinnön mukaiset kiillon alentamisaineet ovat erittäin yhteensopivia seosten peruspolymerin kanssa. Tämä tarkoittaa, että silloitettu PVC sopii hyvin yh- 35 teen PVC:n kanssa niin, että seosten fysikaaliset ominai-

suudet eivät kärsi kuten ne tekevät kun pinnan kiillon alentamiseen käytetään ei-yhteensopivia lisäaineita.

Tämän keksinnön mukaisen koostumuksen ainekset voidaan sekoittaa millä tahansa tunnetulla PVC:n seostamis-
 5 menetelmällä, kuten Henschelillä, telamyllyllä, Banburyllä, sekoitusekstruuderilla ja vastaavilla. Sulasekoituksen aikana polymeereihin kohdistuneen työn määrä voi vaikuttaa saavutettuun pinnan himmenemiseen. Esimerkiksi, PVC:n ja silloitetun PVC:n seokselle, joka tavallisesti antaisi
 10 himmeän pinnan, saatetaan tehdä sulasekoituksen aikana liikaa työtä, jolloin saavutetaan piste, jossa nämä kaksi polymeeriä tulevat täysin keskenään sekoittuviksi ja homogeniseksi näin eliminoiden seoksen kyvyn tuottaa himmeä pinta. Normaali sulasekoituksessa seokselle tehty työ ei
 15 tuhoa himmennyskykyä, mutta himmennysastetta voidaan vaihdella sekoitusolosuhteilla.

Silloitettu PVC voidaan sekoittaa PVC:hen lisäaineena ja seostettuna koostumuksen muihin aineksiin, tai silloitettu PVC voidaan ensin sekoittaa seokseen, jota
 20 kutsutaan alalla yleisesti nimellä "masterbatch". Masterbatch sisältää tavallisesti paljon suuremman määrän silloitettua PVC:tä, kuin lopulliseen koostumukseen halutaan. Esimerkiksi, haluttaessa lopulliseen koostumukseen 3 paino-osaa silloitettua PVC:tä, voidaan ensin tehdä
 25 masterbatch, jossa on 30 paino-osaa silloitettua PVC:tä, ja masterbatch sekoitettuna PVC-koostumukseen antaa lopullisen koostumuksen. Masterbatch voidaan myös annostella ekstruusion syöttöön tai muun muovauslaitteen syöttövirtaan.

30 Tämän keksinnön mukaisia koostumuksia voidaan muovata käyttökelpoisten kappaleiden muodostamiseksi millä tahansa tunnetuista menetelmistä jäykkien kappaleiden muodostamiseksi, kuten kalenteroimalla, muottipuristuksella, ruiskupuhallusmuovauksella, ekstruusiopuhallusmuovauksella
 35 ja ekstruusiolla. Kaksi erityisen käyttökelpoista artik-

kelia, jotka voidaan muovata tämän keksinnön mukaisista koostumuksista ovat himmeäpintainen pullo joko ruiskupuhallusmuovauksella tai ekstruusiopuhallusmuovauksella, ja rakennuslista himmeällä pinnalla.

5 Melko yllättäen on havaittu, että pulloilla, jotka on muovattu sileäpintaissä muoteissa, on himmeä pinta käytettäessä tämän keksinnön mukaisia koostumuksia. Vaikka asiaan vaikuttavista tieteellisistä periaatteista ei olla varmoja, uskotaan, että polymeerien erilaiset viskoelastiset ominaisuudet aiheuttavat kumimaisemman silloitetun PVC:n relaxoitumisen eri tavalla muovautumisen jälkeen, siten tehden pintaan hienojakoisen karkeuden. Tämä pinnan karkeus luo himmeän pinnan vaikutelman.

15 Tämän keksinnön mukaan valmistetuilla kappaleilla on satiinimainen tuntu ja ulkonäkö. Pinnan karkeus on hyvin matalaa, mikä tekee tämän tyyppisistä pulloista erittäin toivottuja. Ne eivät tunnu kyhmyisiltä kuten jos niissä olisi korkeita kohoumia erillään toisistaan. Karkeuden kohoumat ja kuopat ovat hyvin tasaisia ja lähekkäin sijoittuneita.

20 Toinen tämän keksinnön suoritusmuoto ovat polymeeriset kappaleet, joilla on rapatun kaltainen ulkonäkö. Rapatun kaltainen ulkonäkö on sellainen, jossa on erittäin rosoinen ulkonäkö, jolle on ominaista karkea pinta, jossa on kohoumia ja kuoppia. Kohoumien korkeus on vähintään 0,8 mm, edullisesti vähintään 1,6 mm, ja edullisimmin vähintään 3,2 mm. Pinnan sileyden arvo 3 tai alle tarkoittaa rapatun kaltaista ulkonäköä.

30 Kappaleille luodaan rapatun kaltainen ulkonäkö käyttämällä koostumuksia, joissa on suuri osuus toista polymeeriä, kuten silloitettua PVC:tä. Kun ekstruusiossa käytetään yli 40 paino-osan osuutta silloitettua PVC:tä perustuen 100 paino-osaan silloitetun PVC:n ja PVC:n kokonaispainosta, ekstrudoitu tuote on erittäin karkeaa, ja 35 sillä on rapatun kaltainen ulkonäkö. Rapatun kaltainen

ulkonäkö voidaan saada aikaan alle 40 paino-osan osuuksilla silloitettua PVC:tä, mikäli silloitettu PVC on erittäin vahvasti silloitettu. Myös koostumusmuutosten, kuten v

5 olosuhteiden uskostaan vaikuttavan silloitetun PVC:n määrään, joka tarvitaan aiheuttamaan rapatun kaltainen ulkonäkö.

Kappaleet, joilla on rapatun kaltainen ulkonäkö, ovat käyttökelpoisia listoina, välikattolaattoina tai k

10 ristepaneeleina käytettäväksi rakennusten ulko- ja sisäpinnoissa. Käytettäessä koristeellisina välikattolaattoina, ne ovat myös erittäin käytännöllisiä, koska ne eivät värjäydy kastuessaan, kuten tavanomaiset paperikomposiitivälikattolaatat.

15 Aina käytettynä tässä patenttijulkaisussa, esimerkiksi mukaanlukien, termi "osaa" tai "paino-osaa" tarkoittaa paino-osaa 100 paino-osaa kokonais-PVC-polymeerimäärää kohti, joka sisältää silloitetun PVC:n ja tavanomaisen PVC:n, ellei toisin ole sanottu.

20 Tämän keksinnön edelleen kuvaamiseksi annetaan seuraavat esimerkit, ollen kuitenkin ymmärrettävä, että ne on tarkoitettu ainoastaan kuvaamaan, eivät rajoittamaan. Esimerkeissä kaikki osat ja osuudet ovat paino-osia ja paino-osuuksia, ellei toisin ole ilmoitettu.

25 Esimerkki 1

Tässä esimerkissä esitetään menetelmä tässä keksinnössä käytettäväksi sopivan silloitetun hartsin valmistamiseksi. Tässä esimerkissä käytettiin 4 m³:n reaktoria, joka oli varustettu sekoitus- ja jäähdytyslaitteilla. Käy

30 tettiin seuraavaa polymerointireseptiä:

Taulukko II

<u>Ainesosa</u>	<u>Paino-osaa</u>
Vinyylikloridi	100
Vesi (demineraloitu)	150
35 Diallyyliftalaatti	0,260

	Polyakryylihappodispersgointiaine	0,025
	NaOH	0,0025
	Isopropyylialkoholi	0,120
5	Alhaisen hydrolyysiasteen (55 %) PVA	0,300
	2-etyyliheksyyliperoksidikarbonaatti	0,045
	Fenolinen reaktionpysäytysaine	0,020

Ainekset panostettiin US-patentissa 4 668 707 kuvatus (TWO POLY METHOD):in mukaan. Reaktio suoritettiin 10 53°C:ssa. NaOH lisättiin vesiliuoksena reaktioon 15 minuutin kuluttua (noin 1 % konversiossa). 275 minuutin kohdalla reaktio päätettiin fenolisella reaktionpysäytysaineella. Hartsi poistettiin reaktorista, jäännösmonomeeri strippattiin, ja hartsi kuivattiin vapaaksi pulveriksi.

15 Hartsipartikkelit olivat agglomeroituneita, epä-säännöllisen muotoisia, huokoisia, silloittuneita partikkeleita, joista puuttui jatkuva kuori, ja joilla oli seuraavat ominaisuudet:

	Painokeskimääräinen partikkelikoko	- 160 mikronia
20	Elohopeahuokoisuus	- 0,407 cm ³ /g
	Pulverin sekoitusaika	- 216 sekuntia
	Kompleksiviskositeetti	- 20 x 10 ⁵ poisea
	Tan δ	- 0,5

Tämä esimerkki esittää tässä keksinnössä käytettäväksi sopivan silloitetun hartsin. Tan δ ilmaisee merkittävää silloittumisen määrää. Silloittumisen määrää voidaan muuttaa silloitusaineen määrällä (diallyyliiftalaatti) polymerointireseptissä.

Esimerkki 2

30 Tämä esimerkki esitetään kiillon säädön näyttämiseksi, mitattuna kiiltomittarilla (60°), sekä erilaisten jäykkien PVC-koostumusten, jotka sisältävät korkean molekyylipainon PVC-hartseja, sileysarvojen esittämiseksi. Samaa peruskoostumusta käytettiin kaikissa ajoissa, ainoa 35 ero oli lisätyn toisen polymeerin tyypissä ja määrässä.

Käytettiin kolmea erilaista korkean molekyyppainon toista polymeeriä kolmena eri osuutena (5, 10 ja 20 paino-osaa).

Peruskoostumus on annettu seuraavassa taulukossa III:

5

Taulukko III

	<u>Ainesosa</u>	<u>Paino-osaa</u>
	Ensimmäinen polymeeri ¹	100 - X (muuttuva)
10	Toinen polymeeri (muuttuva)	X
	Tinastabilisaattori	1,4
	TiO ₂	10,0
	Iskulujuuden modifiointiaine	5,0
	Työstöaapu- ja voiteluaineet	4,3

15

¹PVC-homopolymeeri (silloittumaton), jonka IV-arvo on 0,92.

Eri toisten polymeerien kuvaus on seuraava:

20

Toinen polymeeri 1 - on silloittumaton korkean molekyyllipainon PVC-homopolymeeri, jonka IV-arvo on 1,4, ja joka on valmistettu tavanomaisella suspensio-PVC-prosessilla.

25

Toinen polymeeri 2 - on kuoreton korkean molekyyllipainon silloittumaton PVC-homopolymeeri, jonka IV-arvo on 1,4, ja joka on valmistettu kuorettomalla suspensio-PVC-prosessilla.

30

Toinen polymeeri 3 - on silloittumaton erittäin korkean molekyyllipainon PVC-homopolymeeri, jonka IV-arvo on 2,0, ja joka on valmistettu tavanomaisella suspensio-PVC-prosessilla.

35

Taulukon III mukaiset koostumukset sekoitettiin kuivasekoituksena ja ekstrudoitiin Brabender-ekstruuderilla, 2:1 ruuvilla, 50 RPM ja 10 cm suuttimella. Koostumuksissa käytetty toisen polymeerin tyyppi ja määrä sekä kiillon arvo sekä pinnan sileys ovat seuraavassa taulukossa IV:

Taulukon IV arvot osoittavat, että kaikilla korkean molekyylipainon toisilla polymeereillä oli kiiltoa vähentävä vaikutus koostumuksiin, kuitenkin, kuten voidaan nähdä, pinnan sileys ei ollut riittävä kappaleisiin, joissa
 5 vaaditaan sileää pintaa, kuten rakennuslistoissa. Pinnan sileyden puute kaikissa ajoissa johtui riittämättömästä lämpötilasta ekstruusioprosessin aikana. Tämä osoittaa sen, ejttä ajamalla alemmassa ekstruusiolämpötklassa saadaan vähemmän kiiltoa, mutta pinnan sileys ei ole tyydyttävä.
 10

Taulukon IV arvoista nähdään myös, että 2,0 IV-arvon hartsi (ajot 3, 6 ja 9) antaa paremman kiillon vähene-
 misen kuin 1,4 IV-arvon hartsi.

Esimerkki 3

15 Tässä esimerkissä käytettiin samoja koostumuksia kuin esimerkissä II, paitsi että suoran ekstrudoimisen kuivasekoitteesta sijasta koostumuksista tehtiin ensin kuutioita työstämällä kaksitelamyllyllä ja leikkaamalla kuutioiksi, jotka kuutiot sitten syötettiin Brabender-
 20 ekstruuderiin. Kun PVC-seos on ensin kuutioitu ja sitten ekstrudoitu, on PVC-partikkeleihin kohdistunut paljon enemmän työtä ja leikkausvoimia. Tässä esimerkissä toista polymeeriä käytettiin määränä 10 paino-osaa. Seuraava taulukko V näyttää koostumukset ja tulokset:

25

Taulukko V

<u>Ainesosa</u>	<u>Ajo</u>	<u>Paino-osaa</u>		
		<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
Ensimmäinen polymeeri		90	90	90
Toinen polymeeri 1		10	-	-
30 Toinen polymeeri 2		-	10	-
Toinen polymeeri 3		-	-	10
Kiilto %		52	58	27
Pinnan sileys		8	8	9,5

35

Kuten taulukon V tuloksista voidaan nähdä, pinnan sileys on paljon korkeampi kaikille koostumuksille. Koostumus, jolla on alhainen kiilto ja sileä pinta löytyy

ajosta 12, jossa käytettiin toista polymeeriä 3, joka on korkean molekyylipainon (IV 2,0) PVC:tä. 1,4 IV-arvon PVC-ajoissa 10 ja 11 on paljon pienempi kiilto kuin esimerkin 2 vertailuajossa, mutta vähemmän kiillon pienenemistä kuin 5 2,0 IV-arvon hartsilla. Kiiltoa voitaisiin vähentää edelleen molemmilla toisilla polymeereillä käyttäen korkeampia määriä, mutta jossakin pisteessä pinta tulisi niin karkeaksi, ettei sitä voitaisi hyväksyä suurimmassa osassa loppukäyttösovelluksia.

10 Esimerkki 4

Tämä esimerkki on esitetty silloitetun PVC:n tehokuuden kiillon vähentämisineena jäykissä PVC-koostumuksissa osoittamiseksi. Kolme erilaista silloitettua PVC:tä käytettiin kahtena eri määränä (5 ja 20 paino-osaa). Kolme 15 käytettyä silloitettua PVC-hartsia olivat seuraavat:

Toinen polymeeri 4 on silloitettu PVC-homopolymeeri, jonka jauhautuvuus on 3, $\tan \delta$ on noin 0,34, ja joka on valmistettu tavanomaisella suspensio-PVC-prosessilla.

Toinen polymeeri 5 on kuoreton silloitettu PVC-homopolymeeri, jonka jauhautuvuus on 0, $\tan \delta$ on noin 0,40, ja joka on valmistettu kuorettomalla suspensio-PVC-menetelmällä. 20

Toinen polymeeri 6 on kuoreton silloitettu PVC-homopolymeeri, jonka jauhautuvuus on 0, $\tan \delta$ on noin 0,56, ja joka on valmistettu kuorettomalla suspensio-PVC-prosessilla. 25

Koostumukset kuivasekoitettiin ja ekstrudoitiin kaksiruuviextruuderilla rakennuslistaksi. Kolme eri ekstruusiolämpötilaa käytettiin joka seokselle (188°C, 30 199°C ja 210°C). Käytetyt koostumukset olivat samat, joita käytettiin esimerkissä 2, paitsi että toinen polymeeri oli erilainen. Käytetyt koostumukset ja saadut tulokset ovat taulukossa VI.

Taulukko VI

<u>Ainesosa</u>	<u>Ajo</u>	<u>Vertailu</u>	<u>Paino-osaa</u>					
			<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
Ensimmäinen polymeeri ¹		100	95	95	95	80	80	80
Tinastabilisaattori		1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
TiO ₂		10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Iskulujuuden modifiointiaineet		5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Työstöapu- ja voiteluaineet		4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Toinen polymeeri 4		-	5	-	-	20	-	-
Toinen polymeeri 5		-	-	5	-	-	20	-
Toinen polymeeri 6		-	-	-	5	-	-	20
Kiilto % 188°C:ssa		4,5	3	3,5	4	2,5	3	3,5
199°C:ssa		10	N.R.	N.R.	6,5	N.R.	N.R.	4,0
210°C:ssa		45	13	14	24	4	4	5,0
Pinnan 188°C:ssa		9,5	5,5	8	9,5	3,5	5	8,5
sileys 199°C:ssa		10	N.R.	N.R.	10	N.R.	N.R.	8,5
210°C:ssa		10	5	7	9,5	4,3	4,5	7,5

¹ Sama kuin ensimmäinen polymeeri esimerkissä 2; N.R. = ei lukemaa tässä lämpötilassa

Taulukon VI arvoista voidaan nähdä, että nostettu ekstruusiolämpötila lisää pinnan kiiltoa ja sileyttä. Samoin nostettaessa minkä tahansa silloitetun PVC-hartsin määrää kiilto laski, mutta pinta tuli karkeammaksi. Ver-
 5 rattaessa eri silloitettuja hartseja keskenään (toisia polymeerejä) havaitaan, että jauhautuvammat kuorettomat silloitetut hartsit (toiset polymeerit 5 ja 6) antavat korkeamman sileyden arvon kaikissa kolmessa ekstruusioläm-
 10 pötilassa. Toinen polymeeri 6 antoi edullisen pinnan si-
 leyden, joka oli yhtenevä vertailuajoon nähden, mutta vä-
 hensi kiiltoa merkittävästi vertailuajon kiillosta. Vai-
 keammin jauhautuvalla silloitetulla PVC:llä, joka oli val-
 mistettu tavanomaisella suspensiomenetelmällä (toinen po-
 lymeeri 4), vaikkakin se antoi suuren laskun kiiltoon, oli
 15 pinnan sileyden arvo, jota ei voitaisi hyväksyä rakennus-
 listassa.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki esitetään sen osoittamiseksi, että kappaleita, joilla on rapatun kaltainen ulkonäkö, voidaan
 20 valmistaa tämän keksinnön mukaan. Tässä esimerkissä val-
 mistettiin rapatun kaltaista rakennuslistaa kuten esimer-
 kissä 4 käyttäen jäykkää PVC-koostumusta kaksiruuviex-
 truuderissa. Kolmea erilaista silloitettua PVC-polymeeriä
 käytettiin toisena polymeerinä PVC-koostumuksessa. Esimer-
 25 kissä 4 kuvattuja toisia polymeerejä 4, 5 ja 6 käytettiin
 tämän esimerkin rapatun kaltaisissa koostumuksissa. Käy-
 tetty koostumukset ja saadut tulokset ovat taulukossa VII.

Taulukko VII

Ainesosa	Ajo	Vertailu	Paino-osaa						
			19	20	21	22	23	24	41
Ensimmäinen polymeeri ¹	100		50	-	50	-	50	-	
Tinastabilisaattori	1,4		1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	
TiO ₂	10,0		10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	
Iskulujuuden modifiointiaineet	5,0		5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	
Työstöapu- ja voiteluaineet	4,3		4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	
Toinen polymeeri 4	-		50	100	-	-	-	-	
Toinen polymeeri 5	-		-	-	50	100	-	-	
Toinen polymeeri 6	-		-	-	-	-	50	100	
Kiilto & 199°C:ssa	13		2,5	-	3	-	3	2	
210°C:ssa	45		2	-	1,5	-	2,5	2	
Pinnan 199°C:ssa	10		2	-	2,5	-	2,3	1,3	
sileys 210°C:ssa	8,5		1	-	1	-	1,3	0,4	

¹ Sama ensimmäinen polymeeri kuin esimerkissä 2 ja 4

Edellä olevat arvot ilmaisevat, että tasolla 50 paino-osaa kaikki kolme silloitettua PVC-hartsia antoivat rapatun kaltaisen ulkonäön (erittäin karkean pinnan). Ajot 20 ja 22, joissa oli 100 paino-osaa silloitettua PVC:tä, olivat liian karkeita ekstrudoitaviksi, minkä vuoksi arvoja ei ole. Kevyesti silloitettu kuoreton PVC (ajo 24) voitiin ekstrudoida jopa 100-paino-osan tasolla.

Rapatun kaltaisilla pinnoilla oli satunnaisia kouroutumia ja kuoppia, jotka olivat jopa 6 mm korkeita.

10 Esimerkki 6

Tämä esimerkki esitetään sen osoittamiseksi, että massamenetelmällä valmistettua silloitettua PVC-hartsia voidaan käyttää jäykän PVC-koostumuksen kiillon vähentämiseen. Seostettiin samanlaisia koostumuksia kuin esimerkiksi 5, jotka ekstrudoitiin rakennuslistaksi kaksiruuvi-ekstruuderilla. Silloitetut massahartsit (toinen polymeeri 7 ja toinen polymeeri 8), joita käytettiin kiillon alennusaineina, oli silloitettu 0,4 paino-osalla ja 0,25 paino-osalla, vastaavasti, 100 paino-osaa vinyylimonomeerejä kohti diallyyliftalaattia, ja hartsien $\tan \delta$:n arvot olivat 0,63 ja 0,73, vastaavasti. Koostumukset ja tulokset ovat taulukossa VIII.

Taulukko VIII

25	<u>Ainesosa</u>	<u>Paino-osaa</u>		
		<u>Ajo</u>	<u>Vertailu</u>	<u>25</u> <u>26</u>
	Ensimmäinen polymeeri ¹	100	80	80
	Tinastabilisaattori	1,4	1,4	1,4
	TiO ₂	10	10	10
	Iskulujuuden modifiointi-aineet	5	5	5
30	Työstöapu- ja voiteluaineet	4,3	4,3	4,3
	Toinen polymeeri 7	-	20	-
	Toinen polymeeri 8	-	-	20
	Kiilto % 199°C:ssa	12	3,5	4,5
	210°C:ssa	55	3,0	8,5
35	Pinnan 199°C:ssa	10	6,5	7,25
	sileys 210°C:ssa	10	3,5	7,25

Taulukon VIII arvot osoittavat, että 20 paino-osaa massapolymeroitua silloitettua PVC:tä vähentää tehokkaasti jäykän PVC-listan kiiltoa. Havaitaan myös, että kevyemmin silloitettu toinen polymeeri 8 antaa sileämmän pinnan.

Esimerkki 7

Tämä esimerkki esitetään sen osoittamiseksi, että silloitettuja PVC-hartseja voidaan käyttää kiillon pinenettämisaineina jäykissä PVC-ruiskupuristuskoostumuksissa.

10 Tämä esimerkki osoittaa myös, että edullinen silloitettu hartsi ruiskupuristussovelluksiin on vähemmän jauhautuva tavanomainen silloitettu PVC vastakohtana helpommin jauhautuvalle kuorettomalle silloitetulle PVC:lle. Kolmea erilaista silloitettua PVC-polymeeriä (toiset polymeerit

15 4, 5 ja 6) käytettiin määrinä 10, 20 ja 100 paino-osaa. Toiset polymeerit 4, 5 ja 6 on kuvattu esimerkissä 4. Koostumukset ja tulokset ovat taulukossa IX. Kaikki koostumukset ruiskupuristettiin 75 tonnin Van Dorn- vaiheittaisella ruuviruiskupuristuskoneella. Koostumukset ruiskutettiin ASTM-muottiin, joka oli erittäin kiiltävää

20 metallia.

Paino-osaa

Ainesosa	Ajo	Vertailu	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Ensimmäinen polymeeri ²	100	90	90	90	90	80	80	80	-	-	-
Toinen polymeeri 4	-	10	-	-	-	20	-	-	100	-	-
Toinen polymeeri 5	-	-	10	10	-	-	20	-	-	100	-
Toinen polymeeri 6	-	-	-	-	10	-	-	20	-	-	100
Tinastabilisaattori	1,2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	3,0	3,0	3,0
Täyteaineet	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Voitelu- ja työstö- apuaaineet	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	7,5	7,5	7,5
Kiilto %	83	35	54	71	28	32	61	-	-	-	35
Pinnan yhtenäisyys	10	9	7,5	7,5	8	7	7	7	-	-	3

0 = huono

10 = erinomainen

²Massamenetelmällä valmsitettu PVC-homopolymeeri, jonka IV-arvo on 0,68

Edellä olevat arvot näyttävät, että toinen polymeeri 4 antaa paremman kiillon alenemisen säilyttäen samalla korkean pinnan yhtenäisyyden (ajot 27 ja 30). Ajot 33 ja 34 hajosivat kesken muovauksen, ja olivat sen vuoksi epäso-
5 sopivia käytettäväksi ruiskupuristuksessa.

Patenttivaatimukset:

1. Muotoiltu jäykkä polyvinyylikloridikappale, jolla on himmeä pinta, t u n n e t t u siitä, että mainittu kappale koostuu ensimmäisestä PVC-polymeeristä ja toisesta PVC-polymeeristä, missä mainituilla ensimmäisellä ja toisella PVC-polymeerillä on erilaiset viskoelastiset ominaisuudet, ja missä ainakin toinen mainituista PVC-polymeereistä on silloitettua polyvinyylikloridia, jonka tan δ -arvo on noin 0,1 - 0,95.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kappale, joka koostuu polyvinyylikloridin ja silloitetun polyvinyylikloridin seoksesta, t u n n e t t u siitä, että mainittu polyvinyylikloridi on läsnä osuutena, joka on noin 60-99,5 paino-osaa, ja mainittu silloitettu polyvinyylikloridi on läsnä osuutena, joka on noin 0,5 - 40 paino-osaa, ja missä polyvinyylikloridin ja silloitetun polyvinyylikloridin kokonaispaino-osat ovat yhteensä 100, ja missä mainitulla silloitetulla polyvinyylikloridilla on tan δ :n arvo noin 0,3 - 0,7.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen kappale, t u n n e t t u siitä, että silloitetun polyvinyylikloridin osuus on noin 1 - 20 paino-osaa, ja missä mainittu silloitettu polyvinyylikloridi on kuoretonta silloitettua PVC:tä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kappale, t u n n e t t u siitä, että sanottu kappale kuuluu ryhmään, joka käsittää rakennuslistat, putket, jäykät profiilit, pullot ja ruiskupuristuskappaleet.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen kappale, t u n n e t t u siitä, että mainitussa rakennuslistassa on himmeäpintainen pintakerros ja ei-himmeäpintainen peruskerros.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kappale, t u n n e t t u siitä, että se on muovattu sileäpintaisessa muotissa, ja sillä on himmeä pinta.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kappale, t u n n e t t u siitä, että mainitut ensimmäinen ja toinen PVC-polymeeri ovat molemmat silloittamattomia PVC-polymeerejä, joiden IV-arvoissa on vähintään 0,4 yksikön ero
5 mitattuna ASTM D-1243-menetelmällä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen kappale, t u n n e t t u siitä, että mainittu ero IV-arvossa mainittujen ensimmäisen ja toisen PVC-polymeerin välillä on vähintään 0,8.

10 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kappale, t u n n e t t u siitä, että mainitut ensimmäinen ja toinen PVC-polymeeri ovat molemmat silloittuneita PVC-polymeerejä, joiden tan δ :n arvossa on vähintään 0,1 yksikön ero.

15 10. Jäykkä polymeerinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se kykenee muodostamaan vähemmän kiiltävän pinnan, joka koostuu polymeeriseoksesta, mainitun seoksen sisältäessä ensimmäisen ja toisen polymeerin, missä mainituilla ensimmäisellä ja toisella polymeerillä on erilaiset viskoelastiset ominaisuudet ja missä mainitut ensimmäinen ja toinen polymeeri ovat yhteensopivia.
20

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen polymeeri on valittu joukosta, johon kuuluvat polymetyylimetakrylaatti, selluloosa-asetaatti, nylon, selluloosa-asetaat-
25 tibutyraatti, ionomeeriharts, poly-4-metyyli-1-penteeni, polykarbonaatti, polymetyylipenteeni, polysulfoni, polyuretaani, polystyreeni, termoplastinen styreeni-butadieeni-elastomeeri, jäykkä polyvinyylikloridi, jäykät vinyylikloridin kopolymeerit, polyesteri, polyarylaatti, polye-
30 teeni, polypropeeni, styreeni-akrylonitriili-kopolymeeri, akrylonitriili-butadieeni-styreeni-kopolymeeri, polystyreeni/polyfenyleenioksidiseokset, polyfenyleenisulfidi, eteeni-etyyliakrylaattikopolymeeri, silikonipolymeeri ja
35 eteeni-metyyliakrylaattikopolymeeri, ja mainittu toinen

polymeeri on silloitettu polymeeri, joka on yhteensopiva mainitun ensimmäisen polymeerin kanssa.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainittu ensimmäinen polymeeri on polyvinyylikloridi ja mainittu toinen polymeeri on silloitettu polyvinyylikloridi, ja missä mainittu silloitettu polyvinyylikloridi on läsnä osuutena, joka on noin 0,5 - 40 paino-osaa, ja missä polyvinyylikloridin ja silloitetun polyvinyylikloridin yhteismäärä on 100 paino-osaa, ja missä mainitun silloitetun polyvinyylikloridin $\tan \delta$:n arvo on noin 0,1 - 0,95.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että silloitetun polyvinyylikloridin osuus on noin 1 - 20 paino-osaa, ja jossa mainitun silloitetun polyvinyylikloridin $\tan \delta$:n arvo on noin 0,3 - 0,7.

14. Patenttivaatimuksen 10 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainittu ensimmäinen polymeeri on kevyesti silloitettu polyvinyylikloridi, jonka $\tan \delta$:n arvo on yli 0,7, ja mainittu toinen polymeeri on vahvasti silloitettu polyvinyylikloridi, jonka $\tan \delta$:n arvo on alle 0,5.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainitun kevyesti silloitetun polyvinyylikloridin $\tan \delta$:n arvo on yli 0,9, ja mainitun vahvasti silloitetun polyvinyylikloridin $\tan \delta$:n arvo on alle 0,4.

16. Patenttivaatimuksen 10 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainitut ensimmäinen ja toinen polymeeri ovat molemmat silloittumattomia PVC-polymeerejä, joiden rajaviskositeeteissa on vähintään 0,4 yksikön ero mitattuna ASTM D-1243-menetelmällä.

17. Patenttivaatimuksen 12 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että se sisältää alle 5 paino-osaa pehmitintä 100 paino-osaa polyvinyylikloridin ja silloi-

tetun polyvinyylikloridin yhteismäärää kohti, ja jossa mainittu silloitettu PVC on kuoretonta silloitettua PVC:tä.

18. Menetelmä jäykän kappaleen, jolla on alentunut
 5 kiilto, valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää polymeerisen koostumuksen muodostamisen, missä mainittu polymeerinen koostumus käsittää ensimmäisen polymeerin ja toisen polymeerin, missä mainituilla ensimmäisellä ja toisella polymeerillä on erilaiset viskoelastiset
 10 ominaisuudet, ja ne ovat yhteensopivia.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu kappale muovataan menetlemällä, joka on valittu joukosta, johon kuuluvat kstruusiopuhallusmuovaus, ruiskupuhallusmuovaus, ekstruusio,
 15 ruiskupuristus, lämpömuovaus, pultrusio ja kalentointi, ja jossa mainittu ensimmäinen polymeeri on valittu joukosta, johon kuuluvat polymetyylimetakrylaatti, selluloosa-asetaatti, nylon, selluloosa-asetattibutyraatti, ionomeeriharts, poly-4-metyyli-1-penteeni, polykarbonaatti,
 20 ti, polymetyylipenteeni, polysulfoni, polyuretaani, polystyreeni, termoplastinen styreeni-butadieeni-elastomeeri, jäykkä polyvinyylikloridi, jäykät vinyylikloridikopolymeerit, polyesteri, polyarylaatti, polyeteeni, polypropeeni, styreeni-akrylonitriilikopolymeeri, akrylonitriili-buta-
 25 dieeni-styreeni-kopolymeeri, polystyreeni/polyfenyleeni-oksidiokset, polyfenyleenisulfodi, eteenietyyliakrylaattikopolymeeri. silikonipolymeerit ja eteenimetyyliakrylaattikopolymeeri ja mainittu toinen polymeeri on silloitettu polymeeri, joka on yhteensopiva mainitun ensimmäisen
 30 polymeerin kanssa.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen polymeeri on polyvinyylikloridi ja mainittu toinen polymeeri on silloitettu polyvinyylikloridi, ja jossa mainittu silloitettu polyvinyylikloridi on mukana osuutena, joka on noin
 35

0,5 - 40 paino-osaa, ja jossa polyvinyylikloridin ja silloitetun polyvinyylikloridin kokonaismäärä on 100 paino-osaa, ja jossa mainitun silloitetun polyvinyylikloridin tan δ :n arvo on noin 0,1 - 0,95.

5 21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun silloitetun polyvinyylikloridin tan δ :n arvo on noin 0,3 - 0,7, ja jossa mainittu silloitettu polyvinyylikloridi on kuoretonta silloitettua polyvinyylikloridia, ja mainittu kappale muovataan ekstruusiolla.

10 22. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu silloitettu polyvinyylikloridi on valmistettu menetelmällä, joka antaa silloitetulle polyvinyylikloridille kuoren, ja mainittu
15 kappale muovataan riuskupuristusmenetelmällä.

23. Muovattu jäykkä termoplastinen kappale, jolla on rapatun kaltainen ulkonäkö, jossa pinnan epätasaisuudet ovat vähintään 0,079 cm korkeita, t u n n e t t u siitä, että mainittu kappale koostuu ensimmäisestä polymeeristä
20 ja toisesta polymeeristä, ja jossa mainitut ensimmäinen ja toinen polymeeri ovat yhteensopivia ja niillä on erilaiset viskoelastiset ominaisuudet.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen kappale, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen polymeeri on polyvinyylikloridipolymeeri ja mainittu toinen polymeeri on silloitettu polyvinyylikloridipolymeeri ja mis-
25 sää mainittu silloitettu polyvinyylikloridi on mukana osuutena, joka on vähintään 40 paino-osaa 100 paino-osaa mainittujen ensimmäisen ja toisen polymeerin kokonaismäärää kohti.
30

25. Jäykkä termoplastinen koostumus, joka pystytään muovaamaan ekstruusiolla ulkonäöltään rapatun kaltaiseksi kappaleeksi, t u n n e t t u siitä, että se koostuu ensimmäisestä polymeeristä ja toisesta polymeeristä, ja

jossa mainituilla ensimmäisellä ja toisella polymeerillä on erilaiset viskoelastiset ominaisuudet.

26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen polymeeri on polyvinyylikloridipolymeeri ja mainittu toinen polymeeri on silloitettu polyvinyylikloridi, ja jossa mainittu silloitettu polyvinyylikloridi on mukana osuutena, joka on vähintään 40 paino-osaa 100 paino-osaa mainittujen ensimmäisen ja toisen polymeerin kokonaismäärää kohti.

27. Menetelmä jäykän termoplastisen kappaleen, jolla on epätasainen pinta, jossa on kohoumia ja kuoppia, ja jossa mainittujen kohoumien korkeus on vähintään 0,079 cm, valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainittu menetelmä käsittää koostumuksen, jossa on ensimmäistä ja toista polymeeriä, ja jossa mainituilla ensimmäisellä ja toisella polymeerillä on erilaiset viskoelastiset ominaisuudet, muovaamisen ekstruusiolla.

28. Patenttivaatimuksen 27 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen polymeeri on polyvinyylikloridi ja mainittu toinen polymeeri on silloitettu polyvinyylikloridi, ja jossa mainittu silloitettu polyvinyylikloridi on läsnä osuutena, joka on vähintään 40 paino-osaa 100 paino-osaa mainittujen ensimmäisen ja toisen polymeerin kokonaismäärää kohti, ja jossa mainittujen kohoumien korkeus on vähintään 0,158 cm.