(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 904744 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 904744

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08L 23/02
C08L 51/06
B32B 27/32

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **26.09.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.09.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **29.03.1991**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

28.09.1989 US 413943

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Rohm and Haas Co,** Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Ilenda, Casmir Stanislaus,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Freed, William Thayer,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Frantz, Thomas Michael,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Muovikappaleet, joissa on yhteensopivaksi tehdyt sulkukerrokset
Plastartiklar med kompatibiliserade barriärskikt

Muovituotteet, joissa on yhteensovitetut sulkukerrokset - Plastartiklar med kompatibiserade barriärskikt

Tämä keksintö koskee parannettuja suulakepuristettuja ja muottipuristettuja tuotteita, kuten kalvoja, pulloja ja vastaavia, joilla on parantunut iskunkestävyys ja alentunut hapen läpäisevyys seurauksena yhteensovitetun sulkuhartsin yhdistämisestä tällaisiin tuotteisiin, ja menetelmiä tällaisten tuotteiden valmistamiseksi.

Polyolefiinit yhdistävät edullisia ominaisuuksia sekä teknisesti että taloudellisesti. Esimerkiksi polypropyleenillä on suurempi kovuus ja jäykkyys, kuin polyetyleenillä, vähäisempi hauraus, kuin vakio polystyreenillä, erinomainen kestävyys kuumaa vettä ja kemikaaleja vastaan, ja erittäin hyvät sähköiset ominaisuudet. Siten olefiinihomopolymeereillä ja -kopolymeereillä on laaja sovellutusalue säiliöiden, valuesineiden, muotokappaleiden, putkien, kalvojen, säikeistettyjen lankojen ja tekstiilikuitujen muodossa.

Muodon omaavia polyolefiinituotteita voidaan valmistaa ruisku- tai puhallusmuovauksella. Erityisesti venytysmuottipuristus on lasilajitelmia korvaavien muovipullojen massatuotantomenetelmä. Näitä käytetään öljylle, viinille, alkoholille, maidolle, tisleille ja CO_2:ta sisältävälle mineraalivedelle, virvoitusjuomille ja oluelle. Vaikka polyolefiineilla on monia toivottavia ominaisuuksia, kuten edellä lueteltiin, erityisissä astioiden ja pakkauskalvojen sovellutuksissa, on toivottavaa alentaa kaasun läpäisevyys polyolefiinikalvoilla ja -pulloilla normaalisti olevaa läpäisevyyttä vähäisemmäksi.

Suulakepuristettu kalvo tai muottipuristettu pullo koostuu tyypillisesti eri polymeerien useista kerroksista, jotka on järjestetty hyödyntämään toivottavia ominaisuuksia ja kompensoimaan haitallisia ominaisuuksia. Esimerkiksi polypropyleeni tarjoaa rakenteen eheyttä, mutta se päästää lävit-

seen useita kaasuja. Kaasunsulkuhartsikerros, kuten nitriilisulkuhartsi, alentaa läpäisevyyden hyväksyttäville tasoille, vaikkakin sulkuhartsilla itsellään voi olla ei-toivottuja ominaisuuksia, kuten herkkyys nesteitä kohtaan. Sulkuhartsi voidaan kerrostaa rakennepolyolefiinien väliin hartsin eristämiseksi, samalla kun saadaan sulun tarjoamat edut. Erityisesti etyleenin kopolymeerejä vinyylialkoholin (EVOH) kanssa käytetään pakkausmateriaalien yhteissuulakepuristuksessa EVOH:n johdosta tuotettujen erinomaisten sulkuominaisuuksien vuoksi happea, typpeä, hiilidioksidia ja tuoksuja vastaan. Muita polymeerejä, kuten poly(vinylideenikloridia) (PVDC) voidaan käyttää sulkuhartsina. Sulkuhartsin valinta on hyvin ammattimiehen tajuttavissa, eikä se rajoitu EVOH:hon ja PVDC:hen.

Yksi keino sellaisten toivottavien pakkausmateriaalien valmistamiseksi, kuten kalvojen ja pullojen, on ulkopolyolefiinikerroksen, sulkuhartsikerroksen ja polyolefiinisisäkerroksen suulakepuristaminen yhdessä.

Polyolefiini- ja sulkukerrosten välinen tarttuminen katsotaan kuitenkin yleensä useimpiin käyttöihin riittämättömäksi. Sen vuoksi polyolefiini- ja sulkukerrosten välillä on välttämätöntä käyttää tarra- tai sidekerrosta riittävän mekaanisen lujuuden varmistamiseksi estämään lammelleihin jakautumisen. Tyypillisiä tarramateriaaleja ovat etyleenin kopolymeerit, kuten sellaiset, joita yhtiö Quantum Chemical, U.S.I division myy tavaramerkillä Plexar.

Edustavalla 5-kerroksisella pullolla voi tällöin olla polypropyleeniulkokerros, tarrakerros, EVOH-sulkukerros, toinen tarrakerros ja polypropyleenisisäkerros. Tarran %-osuus on tyypillisesti noin 10 % paksuudesta. Edustavassa rakenteessa on noin 35,6 x 10^{-5} m polypropyleeniä, 21 x 10^{-5} m tarraa, 56 x 10^{-5} m EVOH:ta, 21 x 10^{-5} m tarraa ja 35,6 x 10^{-5} m polypropyleeniä.

Tämän tyyppisten pullojen suulakemuottipuristuksessa ylimääräinen materiaali on tavallisesti poistettava viimeistellystä tuotteesta. Tämä "jäte" sisältää polypropyleeniä, EVOH:ta ja tarraa. Käytännön tarkoituksiin on toivottavaa suulakepuristaa tämä jäte yhdessä tuoreen polypropyleenin, tarran ja suojahartsin kanssa, jolloin muodostuu 6-kerroksinen astia, jossa jätekerros on kerrostettu ulomman kopolypropyleenikerroksen ja ensimmäisen sidekerroksen väliin. Tällä tavalla jätteestä johtuvat tappiot vähenevät merkittävästi. Tämä suulakepuristus yhdessä johtaa kuitenkin usein merkittäviin lamelleihinjakautumis- ja tuotteen laatuongelmiin.

Koska näissä rakenteissa kokonaisuuden kriittinen osa on suojakerroksen läsnäolo, on myös tärkeää, että suojakerroksen ominaisuudet ovat tekniikan uusimman tietämyksen mukaiset. Vaikka EVOH on laajalti käytetty ja erittäin arvostettu materiaali, sillä on puutteena alttius vedelle. Polypropyleenin läsnäolo suojelee sitä vedeltä. Näiden pullojen ja kalvojen rakenteessa on kuitenkin edelleen välttämätöntä käyttää tarraa. Tarramateriaali lisää kasvaneita kustannuksia ja herättää mekittäviä käsiteltävyyteen liittyviä kysymyksiä. Sen vuoksi on toivottavaa tunnistaa lisää tarramateriaaleja, jotka hankkivat nykyisin käytettävissä olevia paremmat tasapaino-ominaisuudet, parantuneilla käsiteltävyystehokkuuksilla.

Yhdessähaetussa US-hakemuksessamme 891479 esitetään määrätyt oksaskopolymeerit, joissa on polyolefiinirunko, johon on oksastettu metakrylaattiuksiköitä, jotka oksaskopolymeerit ovat käyttökelpoisia mm., polyolefiinien muiden polymeerien kanssa yhteensovittajina. Olemme nyt keksineet, että polymeerit, kuten nämä, jotka voivat sovittaa yhteen polyolefiineja kaasunsulkuhartsien kanssa, ovat käyttökelpoisia tarrakerroksena monikerroskalvoja ja pulloja varten. Edelleen olemme keksineet, että oksaskopolymeeri parantaa suojahartsien ja polyolefiinien välistä yhteensopivuutta sallimaan monoliittisten eli yksikerrospullojen tuottamisen, jotka

koostuvat näiden 3 komponentin seokoituksesta. Tulokseksi saaduilla tuotteilla on parantuneet fysikaaliset ominaisuudet samalla, kun niillä säilyvät hyväksyttävät kaasunläpäisyominaispiirteet.

Niinpä keksintö koskee -C11:tä. Oksaskopolymeeri koostuu edullisesti
(a) ei-polaarisesta polyolefiinirungosta, joka sisältää 1 tai useampaa yksikköä ryhmästä etyleeni, propyleeni, butyleeni ja 4-metyylipenteeni, sisältäen mahdollisesti myös pienemmän määrän 1-alkeeni-, vinyyliesteri-, vinyylikloridi-, metakryyliesteri- ja/tai metakryylihappoyksiköitä; ja

(b) ainakin 1 poly(metakrylaatti)ketjua oksastettuna mainittuun runkoon kovalenttisella sidoksella, jolloin mainittua ketjua on läsnä painosuhteessa mainittuun runkoon nähden 1:9 - 4:1, ketjun yksikköjen sisältäessä ainakin 80 paino-% metakryylihappoyksiköitä, joilla on kaava $CH_2=C(CH_3)COOR$, jossa R on alkyyli, aryylisubstituoitu alkyyli, substituoitu aryyli, tai substituoitu alkaryyli, ja mahdollisesti jopa 20 paino-% akryyli- ja/tai styreenimonomeeriyksikköja, jotka ovat metakryyliesterin kanssa kopolymeroituvia.

Oksaskopolymeerien muiden piirteiden ja ominaispiirteiden, edullisten kopolymeerien ja kopolymeerien valmistusmenetelmien suhteen on viitattava yhdessähaettuun hakemukseemme.

Tässä hakemuksessa esitetään joukon polyolefiinien oksaskopolymeerejä valmistus, erityisesti polypropyleenin, jossa on metakrylaattisivuketjuja. Tämän kopolymeerin käytön joukossa hartsijärjestelmiä on katsottu parantavan yhteensopivuutta paljon, mistä on todisteena alueiden pienentyneet koot polymeeriseoksissa.

Edullisessa suulakepuristetuissa monikerroskalvoissa kaasunsulkuhartsi, kalvomuodossa, on kerrostettu polyolefiinikalvon väliin, johon se on sitoutunut oksaskopolymeerikerroksilla. Edullisessa monikerrospullossa on samalla tavalla

ulompi polyolefiinikerros, ensimmäinen oksaskopolymeerikerros, kaasunsulkuhartsikerros, toinen oksaskopolymeerikerros ja sisäpolyolefiinikerros, ja se voi edelleen sisältää ulomman polyolefiinikerroksen ja ensimmäisen oksaskopolymeerikerroksen välillä jätepolymeerikerroksen. Tämä jätepolymeerikerros sisältää edullisesti polyolefiinin, oksaskopolymeerin ja sulkuhartsin seosta. Oksaskopolymeerikerrokset sitovat viereiset kerrokset yhteen.

Vaihtoehtoisessa rakenteessa suulakepuristettu tai muottipuristettu tuote, mahdollisesti kalvon tai pullon muodossa, voi olla monoliittinen rakenne ja sisältää polyolefiinin, kaasunsulkuhartsin ka oksaskopolymeerin seosta.

Komponenttien erityisessä yhdistelmässä kaasunsulkuhartsi sisältää etyleeni/vinyylialkoholi-kopolymeeriä ja/tai polyolefiini polypropyleeniä ja/tai oksaskopolymeeri on metakrylaatti/polypropyleeni-oksaskopolymeeriä. Oksaskopolymeeri sisältää tällaisissa monoliittisissä rakenteissa edullisesti 4 - 10 paino-% näitä 3 konponenttia.

Samalla lailla polypropyleeni, polypropyleeni/metakrylaatti-oksaskopolymeeri ja/tai etyleeni/vinyylialkoholi-kopolymeeri ovat edullisia komponentteja edellä kuvattuja monikerrostuotteita varten.

Erityisen edullinen määrä oksaskopolymeeriä keksinnön mukaisissa suulakepuristetuissa tai muottipuristetuissa muotoilluissa tuotteissa on noin 5 paino-%, lopun ollessa polymeerisiä materiaaleja, jotka voivat muodostaa pulloja, kalvoja ja muita muottipuristettuja tai suulakepuristettuja tuotteita.

Keksintö ulottuu myös seoksiin, joissa on kaasunsulkuhartsia ja polyolefiini/metakrylaatti-kopolymeeriä, edullisesti edellä kuyvattua kopolymeeriä. Nämä seokset ovat käyttökelpoisia lisättäviksi suulakepuristettuihin tai muottipuristettuihin tuotteisiin, ja ne ovat sellaisenaan tehokkaita

alentamaan tällaisten tuotteiden kaasunläpäisevyyden alhaisemmaksi, kuin samanlaisilla tuotteilla, jotka eivät sisällä seosta.

Samalla tavalla keksintö ulottuu myös sulkukerroksiin, joissa on niiden yhtenä komponenttina tässä kuvattua oksaskopolymeeriä, tämän ollessa tehokas lisäämään tarkkumiskykyä sulkukerroksen ja polyolefiinikerroksen välillä ja polyolefiinikerroksen välillä, joka voi olla suulakepuristettu yhdessä.

Tässä patenttihakemuksessa kuvataan ja vaaditaan merkittävä parannus kalvon- ja pullonvalmistusalalla perustuen tämän uuden kopolymeerin käyttöön tunnettujen hartsien yhteensovittajana.

Tämän keksinnön muut yksityiskohdat ja edulliset ominaispiirteet kuvataan nyt seuraavissa esimwerkeissä, joissa kaikki osat ja %-osuudet ovat painon mukaan, ellei toisin ole määritelty.

Esimerkki 1 Akryyli/polypropyleeni-oksaskopolymeeriyhteensovittajan valmistus

Valmistettiin polypropyleeni/akryyli-oksaskopolymeeri polymeroimalla 5 % etyyyliakrylaatti/95 % metyylimetakrylaattimonomeeriseos polyolefiinin läsnäollessa (polypropyleeni/-monomeeri-painosuhde = 0,67:1). Radikaaleja muodostettiin di-t-butyyliperoksidista nopeudella 0,000070 mol/litra/min (radikaalivirta). Monomeeriä ja initiaattoria syötettiin 120 minuutin aikana, ja teoreettinen (100-% konversio) kiintoaineiden määrä reaktiuon lopussa oli 50 %.

3789-l reaktoriin, joka oli varustettu tasavälilapasekoitinlaitteella, lisättiin 86,2 kg Isopar E:tä (alifaattinen hiilivetyseosliuotin) ja 34,5 kg polypropyleeniä (Himont 6523, Wilmington, Delaware). Tästä seoksesta poistettiin happi käyttämällä tyhjöä kaasunpoistoon, minkä jälkeen paineistettiin 3 syklin verran ilmakehän paineeseen typellä.

Lopulta seos paineistettiin typellä paineeseen 102,75 x 10^3 N/m^2, ja kuumennettiin 150 °C:een 2 tunnin aikana. Ylläpidettiin painetta 239,75 x 10^3 N/m^2 pitäen erää 150 °C:ssa 3 tunnin ajan. Lisättiin 2 liuosta 15 minuutin ajalla. Ensimmäinen koostui 59 g:sta di-t-butyyliperoksidia 841 g:ssa Isopar E:tä. Toinenn koostui 0,32 kg:stä etyyliakrylaattia ja 6,14 kg:stä metyylimetakrylaattia. Lisättiin vielä 103 g di-t-butyyliperoksidia ja 1479 g Isopar E:tä 105 minuutin aikana. Samaan aikaan lisättiin 2,26 kg etyyliakrylaattia ja 43,0 kg metyyliakrylaattia 150 minuutin aikana. Eksoterminen reaktio nosti lämpötilan noin 160 °C:een. Kun lisäys oli suoritettu loppuun, reaktioseokseen syötettiin 5 kg Isopar E:tä.

Reaktioseosta pidettiin reaktiokattilassa vielä 30 minuuttia. Sitten se siirrettiin toiseen kattilaan, joka myös oli paiuneen alaisena 150 °C:;ssa. Toiseen kattilaan lisättiin siirron aikana liuos, jossa oli 80 g di-t-dodekyylidisulfidia 320 g:ssa Isopar E:tä. Tämän siirron aikana reaktiokattilaan syötettiin myös kolme 4,54-kg erää Isopar E:tä. Tässä toisessa kattilassa oleva materiaali syötettiin 2,03-cm kaksoisruuvisuulakepuristimeen, jossa haihtuvuudenmenetys tapahtui.

Haihtuvuudenmenetyksen aikana reaktiokattilassa valmistettiin seuraava erä. Se siirrettiin suulakepuristinsyöttökattilaan suulakepuristuksen jatkuessa. Tällä tavalla tehtiin useita eriä "puoli-panosreaktio" ("semi-batch")-tavalla, reaktorissa erissä syöttäen suulakepuristimeen jatkuvasti.

Suulakepuristuksesta eri aikoina eristetyt 3 näytettä sekoitettiin Hilmont 6523-polypropyleenin kanssa suhteessa 4:96, puristettiin ja testattiin valuminen (sag) US-patenttijulkaisussa 07/315501 kuvatulla tavalla. Kaikki 3 tuottivat ominaisuudet, jotka olivat hyväksyttävältä tuotteelta odotettavalla alueella.

Valmistettiin toinen oksaskopolymeerierä samalla tavalla paitsi, että radikaalivirta oli 0,000050 (42 g di-t-butyyliperoksidia plus 858 g Isopar E:tä ensimmäisessä syötössä, 73 g di-t-butyyliperoksidia ja 150 g Isopar E:tä toisessa syötössä). Myös tällä erällä ominaisuuksien mittaukset olivat odotetuilla alueilla.

Seuraavissa esimerkeissä kuvatuissa kokeissa käytetty oksaskopolymeeri (GCP) valmistettiin sekoittamalla pellettejä ensimmäisessä ajossa valmistetuista 13 erästä ja yksi erä toisessa ajossa valmistettua materiaalia.

Esimerkki 2 Polypropyleenin, EVOH:n ja oksaskopolymeerin (GCP) sulaseosten valmistus

Polypropyleeniä, EVOH:ta ja esimerkin 1 oksaskopolymeeriä sekoitettiin kytketyssä, yhdessä pyörivässä kaksoisruuvisuulakepuristimessa (Baker-Perkins, MPC/V 30), jossa oli l/d-suhteella 10:1. Sekoitinta ajettiin nopeudella 200 p/min sulalämpötilalla 205 - 225 °C. Sula syötettiin suoraan 1-ruuvipelletöintisuulakepuristimeen, jossa oli l/d 8:1. Sulalämpötila sekoituksen ja pelletöintisuulakepuristimen välisellä siirtymävyöhykeellä oli 200 - 215 °C. Sula vedettiin suuttimen läpi, jäähdytettiin vedellä ja hakattiin pelleteiksi. Näköhavainto osoitti, että oksaskopolymeeriä sisältävät materiaalit olivat täydellisemmin yhteensopivia. Sitten nämä pelletit kuivattiin ja ruiskupuristettiin testikappaleiksi vuorovaikutusruuviruiskupuristuskoneella (New Britain malli 75).

Ruiskupuristettujen osien iskunkestävyyden ja veto-ominaisuuksien testaanmiseen käytettiin ASTM-testimenetelmiä. Tulokset esitetään yhteenvetona tailukossa 1.

Esimerkki 3 Kalvojen valmistus polypropyleeni/EVOH/GCP-seoksista

Läpäisevyyden määrittämiseksi puristettiin 0,13-mm kalvoja. Esimerkissä 2 kuvatulla tavalla sekoitettuja pellettejä sekoitettiin 7,62 cm x 17,8 cm sähkösekoittimessa 205 °C:ssa

3 minuutin ajan. Sitten kuuma massa lisättiin esikuumennettujen levyjen väliin ja puristettiin 205 °C:ssa 100 tonnin Farrel-puristimessa 3 minuutin ajan 2032 kg:llä, ja sitten 2 minuutin ajan 20320 kg:llä. Levyt siirrettiin kylmään puristimeen 1-minuutin jäähdytyksen ajaksi 2032-kg puristuksella.

Hapenläpäisevyysarvot määritettiin käyttämällä Mocon Ox-Tran 1000-koestuslaitetta (Modern Controls, Inc., Brooklyn Center, Minnesota). Testattavat kalvot valmistettiin 110-mm neliöiksi, jotka tiivistettiin yksiköiksi ja puhallettiin molemmin puolin typellä näytteen peruslinjan määrittämiseksi ja sallimaan kalvon tasapainottumisen typellä.

Sitten kalvon toisen pinnan yli puhallettiin testin keston ajan puhdasta happea paineella 101,3 kPa (1 ilmakehä). Kalvon toiselle pinnalle puhallettu typpi sisälsi 1 - 2 % vetyä; tämä kaasuseos testikammiosta johdettiin Coulox-nikkeli/kadmiumpolttoainesoludetektorin läpi, jossa kaikki läsnäoleva happi poltti ekvivalentin määrän ylimäärävetyä muodostaen sähkövirran, joka oli suhteellinen hapen määrään. Tämä virta, joka korjattiin automaattisesti näytteen peruslinjaan, rekisteröitiin jatkuvasti ja käytettiin näytteen hapenläpäisyarvon laskemiseen.

Testiolosuhteet sekä tasapainotuksen että happotestin aikana olivat 23 °C ja suhteellinen kosteus 0 %.

Läpäisevyystiedot taulukossa esitetään yksikössä cc.cm/(sq.cm.c.Hg.s) xE(+12), jossa cc on kuutiosenttimetriä, cm on kalvon paksuus senttimetreinä, sq.cm. on kalvon ala neliösenttimetreinä, cm Hg on paine yksikössä cm Hg, s on aika sekunteina, ja E(*12) on 10^{12}.

5 - 15-% oksaskopolymeeriyhteensovittajan lisääminen binäärisiin EVOH:n ja polypropyleenin kostumuksiin parantaa polaarisen EVOH:n ja ei-polaarisen olefiinisen polypropyleenin yhteensopivuutta.

Ensimmäiset 3 kirjausta taulukossa 1 osoittavat, että yhteensovittava polymeeri ei vaikuta haitallisesti EVOH-kalvojen läpäisevyyteen. Testien 4 ja 5 vertailu osoittaa, että suunnilleen 5 % GCP-yhteensovittajan lisääminen melkein kaksinkertaistaa lovettoman Izod-koneella tehdyn iskulujuuden vaikuttamatta haitallisesti läpäisevyyteen, ja edelleen se lisää maksimijännitystä, venymää murtuessa (break strain) ja vetomoduulia.

Kun polypropyleeni on tärkein komponentti, testistä 7 nähdään, että hapenläpäisevyys on melko suuri. GCP:n lisääminen tasolla suunnilleen 5 % testissä 8 vähentää läpäisevyyttä 33 %:lla parantaen samalla fysikaalisia ominaisuuksia. Myös testeissä 10, 11 ja 12 läsnäolevilla hyvin suurilla polypropyleenin %-osuuksilla voidaan nähdä, että yhteensovituslisäaineen läsnäolo parantaa fysikaalisia ominaisuuksia.

Esimerkki 4 Ko-suulakepuristetun 5-kerroksisen pullon valmistus yhteensovituslisäainetta käyttämällä

5-kerrospullo suulakepuristettiin 5 erillisen Battenfelder Fischer-suulakepuristimen läpi. Kutakin suulakepuristinta kontrolloitiin erikseen. Läsnä oli 2 muottia putkimaisen aihion jatkuvaa suulakepuristusta varten. Käytetyt materiaalit olivat polypropyleeni (Fortilene 41X11, Sultex), kerros Plexar 460-tarraa (Quantum Chemical, U.S.I. division), EVOH-sulkukerros (EVAL SC-F101, Eval Corporation of America), toinen Plexar-tarrakerros, ja lopullinen polypropyleeni (Fortilene 41X11)-sisäkerros.

Polypropyleeni suulakepuristettiin lämpötilassa välillä 190 ja 200 °C. EVOH suulakepuristettiin lämpötilassa välillä 205 ja 210 °C. Ensimmäisissä yrityksissä tarrana käytettiin Plexar 460:tä, ja sitä pidettiin lämpötilassa välillä 200 ja 220 °C.

Näissä kokeissa valmistettiin hyväksyttävä 5-kerrospullo.

Molemmat Plexar 460-kerrokset korvattiin esimerkin 1 oksaskopolymeeriyhteensopeuttajalla (GCP), ja määritettiin, että tarvittiin GCP:n sulalämpötila vain 172 °C suulakepuristamaan yhtenäisiä pulloja, jotka kestäisivät lamelleihin jakautumista vastaan tätä uutta yhdistelmää käyttämällä.

Esimerkki 5 Monoliittisen pullon valmistus polypropyleenin, EVOH:n ja GCP-yhteensopeuttajan seoksesta

Valmistettiin monoliittinen, 1-kerroksinen pullo suulakemuottipuhalluksella noin 200 °C:ssa polypropyleenin, EVOH:n ja esimerkin 1 yhteensopeutuslisäaineen seoksesta. Tässä kokeessa tosiasiallisesti käytetty materiaali oli uudelleenjauhettua jätettä esimerkistä 4. Vaikka tämä pullo oli sameampaa, kuin aikaisemmin kuvattu perinteinen kerrostettu rakenne, se oli ulkonäöltään tasaista, eikä sillä myöskään ollut lamelleihinjakautumisongelmaa. Tämän monoliittisen pullon odotetaan olevan käyttökelpoinen monissa sovellutuksissa, joissa läpäisevyyden, lujuuden ja optisen kirkkauden toivotaan olevan polypropyleeni- ja monokerrossulkurakenteen ominaisuuksien väliltä.

Taulukko 1

EVOH/POLYPROPYLEENI/OKSASKOPOLY-
MEERISEOSTEN FYSIKAALISET OMINAISUUDET

no	EVOH/PP/GCP (%)	maksimi jännitys (MPa)	(Kpsi)	vetomoduuli (10^9Pa)	(Kpsi)	murto-venymä (%)	loveamaton Izod (ft-lb)	hapen läpäisy
1	100/0/0	59	(8,6)	3,30	(479)	114	---	0,05
2	95/0/5	59	(8,5)	3,21	(466)	99	---	0,08
3	87/0/13	56	(8,1)	3,13	(454)	11	---	0,05
4	70/30/0	41	(5,9)	2,62	(380)	6	6,9	0,09
5	67/29/5	47	(6,8)	2,72	(394)	16	13,0	0,10
6	61/26/13	47	(6,8)	2,67	(387)	8	6,7	0,12
7	45/55/0	34	(4,9)	2,23	(324)	4	4,8	17,50
8	43/52/5	40	(5,8)	2,30	(334)	7	6,5	11,70
9	39/48/13	41	(5,9)	2,32	(337)	8	5,7	---
10	20/80/0	33	(4,8)	1,92	(279)	10	4,8	14,91
11	19/76/5	36	(5,2)	2,04	(296)	29	7,4	14,97
12	17/70/13	37	(5,4)	2,11	(306)	12	8,5	13,84
13	0/100/0	32	(4,6)	1,54	(224)	100	20,0	97,50
14	0/95/5	33	(4,8)	1,71	(248)	100	20,0	---
15	0/87/13	34	(4,9)	1,81	(262)	100	21,0	---

Patenttivaatimukset

1. Muottipuristettu tai suulakepuristettu muovituote, jolla on alhainen läpäisevyys kaasuille, t u n n e t tu siitä, että se sisältää:

(a) sulana käsiteltävissä olevaa polyolefiinia;

(b) kaasunsulkuhartsia; ja

(c) polyolefiini/akryyli-oksaskopolymeeriä, joka voi tehdä sulkuhartsin ja polyolefiinin yhteensopivaksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että oksaskopolymeeri sisältää:

(a) ei-polaarista polyolefiinirunkoa, joka sisältää yhtä tai useampaa yksikköä ryhmästä etyleeni, propyleeni, butyleeni ja 4-metyylipenteeni, sisältäen mahdollisesti pienemmän määrän 1-alkeeni-, vinyyliesteri-, vinyylikloridi-, metakryyliesteri- ja/tai metakryylihappoyksiköitä; ja

(b) ainakin yhtä poly(metakrylaatti)ketjua, joka on oksastettu kovalenttisella sidoksella mainittuun runkoon, jolloin mainittua ketjua on läsnä painosuhteessa mainittuun runkoon 1:9 - 4:1, mainitun ketjun yksikköjen käsittäessä ainakin 80 paino-% metakryyliesteriyksiköitä, joilla on kaava $CH_2=C(CH_3)COOR$, jossa R on alkyyli, aryylisubstituoitu alkyyli, substituoitu aryyli tai substituoitu alkaryyli, ja mahdollisesti jopa 20 paino-% akryyli- ja/tai styreenimonomeeriyksiköitä, jotka ovat mainitun metakryyliesterin kanssa kopolymeroituvia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että se on (a) suulakepuristetun kalvon muodossa, jossa kalvomuotoinen kaasunsulkuhartsi on kiinnitetty polyolefiinikalvokerroksiin ja polymeerikerrosten väliin oksaskopolymeerikerroksilla, tai (b) pullon muodossa, jossa on ulompi polyolefiinikerros, ensimmäinen oksaskopolymeerikerros, kaasunsulkuhartsikerros, toinen oksaskopolymeerikerros ja sisempi polyolefiinikerros, jolloin oksaskopolymeerikerrokset kiinnittävät viereiset kerrokset yhteen, jolloin mainittu pullo mahdollisesti sisältää

vielä kerroksen jätepolymeeristä ulkopolyolefiinikerroksen ja ensimmäisen oksaskopolymeerikerroksen välissä, mainitun jätekerroksen sisältäessä seosta polyolefiinista, oksaskopolymeeristä ja sulkuhartsista.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen suulakepuristettu tai muottipuristettu tuote, t u n n e t t u siitä, että se sisältää polyolefiinin, kaasunsulkuhartsin ja oksaskopolymeerin seosta, mahdollisesti monoliittisen kalvon tai monoliittisen pullon muodossa.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että mainittu kaasunsulkuhartsi sisältää etyleenin ja vinyylialkoholin kopolymeeriä, polyolefiini on polypropyleeniä, ja oksaskopolymeeri on metakrylaatti/polypropyleeni-oksaskopolymeeriä, ja sisältää edullisesti 4 - 10 paino-% näitä kolmea komponenttia.

6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen tuote, joka on kalvo, joka sopii käytettäväksi ruoan pakkauksessa, tai hiilihapotetuille virvoitusjuomille sopiva pullo, t u n n e t t u siitä, että polyolefiini on polypropyleeniä ja oksaskopolymeeri on polypropyleeni/metakrylaatti-oksaskopolymeeri.

7. Kaasunsulkuhartsin ja patenttivaatimuksen 2 mukaisen polyolefiini/metakrylaatti-oksaskopolymeerin polymeeriseos.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kaasunsulkuhartsi sisältää etyleenin ja vinyylialkoholin kopolymeeriä.

9. Suulakepuristettu tai muottipuristettu muovituote, t u n n e t t u siitä, että se sisältää yhtenä komponenttina riittävän määrän patenttivaatimuksen 7 mukaista seosta alentamaan tuotteen kaasunläpäisevuuden merkittävästi alhaisemmaksi, kuin samanlaisella tuotteella ilman mainittua seosta.

10. Sulkukerros, t u n n e t t u siitä, että se sisältää yhtenä komponenttina minkä hyvänsä edeltävistä patenttivaatimuksista mukaista oksaskopolymeeriä määrän, joka on riittävä lisäämään mainitun sulkukerroksen ja yhdessä suulakepuristetun polyolefiinikerroksen välistä tarttumista.

11. Menetelmä muodon omaavan polypropyleenituotteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että siihen liittyvät seuraavat vaiheet:
(a) polypropyleenin, polypropyleeni/metakrylaatti-oksaskopolymeerin ja etyleeni/vinyylialkoholi-kopolymeerin sekoittaminen suhteessa noin 28:67:5 - noin 76:19:5;
(b) mainitun seoksen sulasekoittaminen;
(c) mainitun seoksen suulakepuristus muottiin tai kalvoksi; ja
(d) mainitun suulakepuristetun seoksen jäähdyttäminen.

12. Menetelmä monikerroksisen, muodon omaavan tuotteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että siihen liittyvät seuraavat vaiheet:
(a) polypropyleenin, etyleeni/vinyylialkoholi-kopolymeerin ja polypropyleeni/metakrylaatti-oksaskopolymeerin kerrosten samanaikainen suulakepuristus yhdessä niin, että jokainen mainituista kerroksista on kontaktissa seuraavan kerroksen kanssa; ja
(b) mainitun suulakepuristetun tuotteen annetaan jäähtyä haluttuun muotoon.