(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 913374 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 913374

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08L 29/04
C08L 75/04
B29C 47/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **11.07.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **11.07.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.01.1992**

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

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

12.07.1990 US 551350

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Air Products and Chemicals, Inc.,** 7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Famili, Amir,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Marten, Finn Lennart,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Nangeroni, James F.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Termoplastista polyuretaania sisältäviä suulakepuristettavissa olevia polyvinyylialkoholiyhdisteitä
Termoplasturetan innehållande strängsprutbara polyvinylalkoholföreningar

L 7

Termoplastista polyuretaania sisältäviä suulakepuristettavissa olevia polyvinyylialkoholiyhdisteitä

Tämä keksintö koskee sulaekstrudoitavia polyvinyylialkoholin ja polyuretaanin seoksia, joilla on toivotut fysikaaliset ominaisuudet.

Polyvinyylialkoholi (PVOH) on vesiliukoinen, biohajoava hartsi, jolla on erinomaiset aromi- ja happibarrierominaisuudet sekä useimpien orgaanisten liuotinten kestokyky. Muita PVOH:n toivottuja ominaisuuksia ovat antistaattiset ominaisuudet, rasvan ja öljyjen kesto sekä kuumasaumattavuus. Tätä polymeeriä käytetään laajalti liimoissa, tekstiilienkäsittelyaineissa ja paperin pinnoitteissa. PVOH:n loppukäytöt ovat kuitenkin huolimatta sen erinomaisista mekaanisista, kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista rajoittuneet näihin käyttötarkaituksiin, joissa sitä käytetään vesiliuoksena. Tämä rajoittuminen johtuu osittain siitä seikasta, että plastisoimattomassa tilassa vinyylialkoholipolymeereillä on korkea kiteisyysaste ja ne ovat vain vähän tai ei lainkaan termoplastisia ennen hajoamistaan, joka alkaa noin 170 °C:ssa ja tulee merkittäväksi 200 °C:ssa, ennen kiteiden sulamispistettä. Rajoitetussa määrin tätä haittapuolta on pystytty poistamaan käyttämällä ulkoisia tai sisäisiä pehmittimiä. Mitä tulee ulkoisten pehmitinaineiden käyttöön, sekoitetaan tavallinen PVOH:n pehmitinaine polymeeriin käyttäen suurtehosekoitinta, ja pehmitetty hartsi syötetään ekstruuderiin sulatusta ja muovatun kappaleen muotoilua varten. Tavallisia ulkoisia pehmittimiä ovat hydroksyyliyhdisteet, kuten etyleeni-glykoli, polyetyleeniglykoli, neopentyyliglykoli, glyseriini, sekä ei-hydroksyyliyhdisteet, kuten aromaattiset sulfonamidit ja aromaattiset fosfaatit, joita on kuvattu US-patentissa 4 536 532.

PVOH:n sisäinen pehmitys saadaan aikaan komonomeerillä kopolymeroimalla, oksastamalla tai jälkireaktiol-

la kiteisyyden murtamiseksi ja kiteiden sulamispisteen saattamiseksi hajoamislämpötilan alapuolelle. Esimerkiksi PVOH:n hydroksietylointia on kuvattu US-patenteissa 2 990 398; 1 971 662 ja 2 844 570, ja PVOH:n ja poly(alkyleenioksi)akrylaattien kopolymeerejä on kuvattu US-patentissa 4 618 648.

PVOH:n halutut fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet yhdistettynä termoplastisuuteen ovat avanneet uuden markkinatilaisuuden PVOH:lle, erityisesti sellaisissa pakkaussovelluksissa, joissa sisällön on oltava liuotettuna tai dispergoituna veteen. Esimerkkejä tällaisista pakkaussovelluksista näille PVOH-materiaaleille ovat pestisidit, joita levitetään vesisumuna, soodapuhdistusaineet tai pesuaineet, jotka liuotetaan käytön aikana, sekä prosessikemikaalit, kuten pigmentit, väriaineet tai hiilimusta, jotka on liuotettu tai dispergoitu veteen. Etuja, joita saavutetaan vesiliukoisen kalvon käyttämisellä edellä mainittujen aineiden pakkaamiseen, ovat seuraavat:

- ihmisten altistumisen erittäin myrkyllisille tai väkeville kemikaaleille eliminointi;
- parannukset mittaustarkkuudessa; ja
- myrkyllisten kemikaalien astioiden puhdistamis- ja hävitystarpeen eliminointi.

Vaikka näiden aineiden pakkaamiseen on saatavilla vesiliukoisia PVOH-kalvoja, on niillä tyypillisesti ainakin yksi seuraavista haittapuolista:

Kaupallisissa PVOH-kalvoissa, joita on saatavilla näiden aineiden pakkaustarkoituksiin, käytetään alhaisen moolimassan PVOH:ta jotta ne liukenisivat nopeasti kylmään veteen. Alhainen moolimassa tekee polymeerin soveltumattomaksi puolen kilon - 5 kilon määrien jauhemaisia materiaaleja pakkaamiseen, koska vetolujuus, venymä ja repeytymislujuus ovat huonot.

Matalan lämpötilan iskulujuus on huono, mikäli 3 - 10 % vettä käytetään apupehmittimenä, koska vesi menettää

pehmitystehonsa lämpötilan 0 °C alapuolella, mikä aiheuttaa PVOH-kalvopakkausten haurastumisen matalassa lämpötilassa. Tämä rajoittaa PVOH-kalvon käyttöä kylmissä ilmasto-oloissa.

Tämän hygroskooppisen polymeerin fysikaaliset ominaisuudet, kuten vetolujuus ja venymä, riippuvat ilmakehän kosteudesta. Sen vuoksi se venyy ja joustaa korkeassa kosteudessa, kun taas matalassa kosteudessa se on jäykkä ja vähän venyvä kalvo. Tämä alentaa kalvon varastointistabiilisuutta ja saattaa rajoittaa sen loppukäyttömahdollisuuksia kuivissa ympäristöissä. US-patentti 4 464 438 kuvaa koostumusta, jossa on kolme olennaista komponenttia, nimittäin PVOH, kopolyeteeni-vinyylialkoholi ja polymeerinen työstöapuaine, kuten polyamidi tai polyuretaani, ja jolla on erinomaiset rasvabarrierominaisuudet.

US-patentti 4 611 019 kuvaa tiettyjen polyamidien tai polyestereiden seosta sulaekstrudoitavan PVOH:n pehmittämiseksi parempia happibarrierominaisuuksia varten.

Tämä keksintö tuottaa PVOH-koostumuksen, joka sisältää termoplastista polyuretaania (PUR), joka koostumus on helppoa sulaekstrudoida ja tuottaa ekstrudoituja kappaleita, joilla on parempi iskunkesto sekä alhaisen lämpötilan joustavuus ja alempi veden absorptiviteetti. On tuotettu myös menetelmä tällaisten ekstrudoitavien PVOH/PUR-koostumusten tuottamiseksi olennaisesti geelittömien termoplastisten pellettien muodossa, jotka ovat käyttökelpoisia tavanomaisessa termoplastisessa työstössä.

Tämä ekstrudoitava PVOH/PUR-koostumus sisältää olennaisina osinaan:

(a) 5 - 95 p-% PVOH:a,

(b) 5 - 95 p-% termoplastista PUR:ia, ja

(c) 1 - 30 p-% polyvinyylialkoholin määrästä pehmitinainetta.

Ekstrudoitava PVOH/PUR-koostumus saadaan aikaan siirtämällä ainakin osittain kiteiseen PVOH:iin riittäväs-

ti energiaa sekä sulattamaan PVOH että pääosin eliminoimaan PVOH-sulan kiteisyys, samanaikaisesti poistamalla energiaa PVOH-sulasta nopeudella, joka on riittävä, jotta vältetään PVOH-sulan hajoaminen. Sitten sula ekstrudoidaan, edullisesti nauhaksi, jäähdytetään nopeasti ja leikataan pelleteiksi, sekoitetaan termoplastisen PUR:n kanssa ja sulaekstrudoidaan myöhempää termotyöstöä halutuksi tuotteeksi tai kappaleeksi varten.

Mikäli termoplastinen PUR sekoitetaan alunperin sellaisen PVOH:n kanssa, joka on ainakin osittain kiteistä, saadaan tästä PVOH/PUR-seoksesta aikaan sulaekstrudoitava koostumus siirtämällä PVOH/PUR-seokseen riittävästi energiaa sekä sulattamaan PVOH ja PUR että pääosin eliminoimaan PVOH:n kiteisyys sulassa samanaikaisesti poistaen energiaa PVOH/PUR-sulasta nopeudella, joka on riittävä, jotta vältetään PVOH:n hajoaminen. Sitten sula työstetään suoraan halutuksi tuotteeksi tai kappaleeksi tai ekstrudoidaan nauhaksi, jäähdytetään nopeasti ja leikataan pelleteiksi myöhempää lämpötyöstöä varten.

Tämä menetelmä tuottaa kirkkaan, olennaiselta osin geelittömän termisesti stabiilin PVOH/PUR-koostumuksen, jonka sulan maksimilämpötila (määritettynä differentiaalipyyhkäisykalorimetrillä) on ainakin 5 °C alempi kuin käsittelemättömällä PVOH:lla. Menetelmässä käytetty energiamäärä on vähintään noin 0,27 kWh/kg, ja mielellään alle 0,6 kWh/kg, edullisesti 0,3 - 0,45 kWh/kg. (kWh/kg = kilowattituntia/kilogramma PVOH:ia.) Erottamalla sulasekoitus muovausoperaatiosta voidaan saada aikaan ekstrudoitava PVOH/PUR-pelletti, joka voidaan myöhemmin muovata kalvoiksi, levyiksi, kappaleiksi, erityisesti pulloiksi, ja vastaaviksi, joissa on vain vähän polymeerin hajoamista tai geelipisteitä, ja joilla on parempi iskunkestävyys, joustavuus alhaisessa lämpötilassa ja alentunut veden absorptiviteetti.

Aikaisemmin alalla energiaa käytettiin ainoastaan riittävästi sulattamaan PVOH:n välttäen liikaa energiaa, joka aiheuttaisi PVOH:n hajoamista. Tässä keksinnössä käytetään tarpeeksi energiaa sulattamaan PVOH:n ja PUR:n mikäli sitä on läsnä, sekä lisää ylimääräistä energiaa rikkomaan PVOH:n kiteiset alueet, ja samanaikaisesti tämä rikkomisenergia poistetaan sulan lämpötilan estämiseksi ylittämästä hajoamislämpötilaa. Tämä tarkoittaa sitä, että ylimääräinen energia, joka käytetään rikkoutumisen aiheuttamiseksi, kulkee olennaiselta osin hartsin läpi poistaen kiteisyyden, ja se poistetaan jäähdyttämällä sulaa samanaikaisesti, esimerkiksi ekstruuderin jäähdytysvaipan avulla.

Ekstruuderissa on oltava tehokkaita sekoituselementtejä tuottamaan tarvittava rikkomisenergia. Ekstruuderin tietyllä vyöhykkeellä muodostuva rikkoutumisenergia ei saa olla suurempi kuin mitä jäähdyttämällä voidaan poistaa; muuten tapahtuu hajoamista.

Tuotetut PVOH/PUR-pelletit ovat termisesti stabiileja ja ne kestävät myöhemmän sulatyöstön tavanomaisissa termoplastien työstölaitteissa, esimerkiksi yksiruuvieksruuderissa. Pelletit voidaan termoplastisesti työstää (ekstrudoida) olennaiselta osin geelittömiksi kappaleiksi ilman hajoamista, koska laitteiston tarvitsee ainoastaan sulattaa pelletit (PVOH:n kiteisyyttä on pienennetty paljon) ja tuottaa riittävästi painetta haluttua muovausoperaatiota varten. Näitä operaatioita ovat esimerkiksi ekstruusio, ruiskupuristus, termomuovaus, ruiskupuhallusmuovaus, sekä kalvoputken puhaltaminen, jotka kaikki ovat alalla hyvin tunnettuja menetelmiä.

Tämä PVOH/PUR-koostumus on erityisen sopivaa vesiliukoisten, korkean barrierominaisuuden astioiden, kuten pullojen, valmistamiseen. Näitä pulloja voidaan valmistaa ruiskupuristamalla, ruiskupuhallusmuovauksella tai jatkuvalla puhallusmuovauksella, eli alalla hyvin tunnetuilla

muovausmenetelmillä. Yleisesti, tavanomaisia puhallusmuovauslaitteita voidaan käyttää pullojen valmistamiseen, vaikkakin sellaiset laitteet, joissa on virtaviivaiset virtausalueet, kuten niissä, joita käytetään lämpöherkillä materiaaleilla, ovat edullisia.

Lisäksi tätä PVOH/PUR-koostumusta voidaan käyttää kerroksena tai kerroksina yhdessä muiden polymeeristen kerrosten kanssa monikerroskalvoissa. PVOH/PUR-seos voidaan esimerkiksi koekstrudoida yhden tai useamman kerroksen polyolefiinia, kuten polyeteeniä, kanssa. Nämä monikerrosrakenteet soveltuvat pakkauskäyttöön. Tällaisten monikerrosrakenteiden, erityisesti kalvojen, valmistaminen on alalla yleisesti tunnettua.

Sopivia PVOH:ja käytettäviksi ekstrudoitavan PVOH/PUR-koostumuksen ja termoplastisten pellettien valmistamisessa ovat ne PVOH:t, jotka ovat 75 - 99-mooli-%:isesti hydrolysoituja, edullisesti 85 - 98-mooli-%:isesti hydrolysoituja, ja joiden polymeroitumisaste (DPn) on alueella 200 - 2 500, eli liuosviskositeetti on 2 - 55 cp 20 °C:ssa 4-%:isella vesiliuoksella. Vinyylialkoholin ja metyylimetakrylaatin kopolymeerit, jotka koostuvat 94 - 98 mol-%:sta vinyylialkoholia ja 2 - 6 mol-%:sta metyylimetakrylaattia, ja joita on kuvattu US-patentissa 3 689 469, pidetään sopivina ekvivalentteina vinyylialkoholin ja vinyyliasetaatin kopolymeerille, joka sisältää saman mooliosuuden asetaattiyksiköitä. Myös PVOH voi sisältää korkeintaan 3 - 4 mol-% kopolymeroitua monomeeriä.

PVOH/PUR-koostumuksen PVOH-komponentti muodostaa edullisesti koostumuksesta 50 - 95 paino-%, kaikkein mieluiten 75 - 95 paino-%.

Termoplastiset PUR:t, jotka sopivat käytettäviksi tässä keksinnössä, perustuvat polyisosyanaatin (aromaattisen tai alifaattisen) ja polyesterin, polyeetterin tai polykaprolaktonipolyolin väliseen reaktioon. Ketjunpidennysaineita, kuten dioleja ja diamiineja voidaan mahdolli-

sesti käyttää PUR:ien valmistamisessa. Tällaisia termoplastisia PUR:ja on saatavissa B.F. Goodrichilta ja Dow Chemicalilta tavaramerkeillä Estane^{R} ja Pellethane^{R}, vastaavasti. On edullista käyttää noin 5 - 50 paino-% ja parhaiten 5 - 25 paino-% termoplastista PUR:a.

Pehmitinainetta käytetään parantamaan PVOH:n virtausominaisuuksia. Pehmitinaineen tulee olla yhteensopiva PVOH:n kanssa, ja se voi olla polyhydrinen alkoholi, edullisimmin glyseroli, polyetyleeniglykoli tai muu hydrofiilinen yhdiste, jonka tiedetään olevan yhteensopiva PVOH:n kanssa. Muita tässä keksinnössä käyttökelpoisia hydrofiilisiä pehmitinaineita ovat etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, trimetylolipropaani, mannitoli, pentaerytritoli ja muut polyhydriset alhaisen moolimassan alkoholit, etyleenioksidin ja propyleenioksidin lohkokopolymeerit, ei-hydroksyyliset pehmitinaineet, kuten aromaattiset amidit ja aromaattiset sulfonamidit, sekä muut alan tuntijoiden tuntemat aineet. Edullisia pehmitinaineita ovat ne, joissa on useita hydroksyyliryhmiä, eli polyolit. Koostumukseen lisättävä pehmitinaineen tai pehmitinaineseoksen määrä vaihtelee välillä 1 - 30 paino-%, edullisesti 3 - 20 paino-%, ja edullisimmin 5 - 15 paino-% PVOH:n painosta.

PVOH:n termistä stabiilisuutta voidaan parantaa edelleen lisäämällä pieniä määriä mineraalihappoa, edullisesti fosforihappoa, siihen suurtehosekoittimeen, jolla PVOH ja pehmitinaine sekoitetaan keskenään ennen ekstruusiota.

PVOH:n tulisi olla joko matalatuhkaista (natriumasetaatti mitattuna Na_2O:na) tai sen tulisi olla käsitelty neutraloivalla mineraalihapolla.

Mineraalihappo, jota käytetään neutraloimaan natriumasetaatti, joka on jäljellä hydrolysointikatalyytin neutraloinnista, voi olla fosforihappo, rikkihappo, vetykloridihappo, rikkihapoke tai mikä tahansa muu vahva hap-

po, josta saadaan pH:ltaan neutraali tai hieman hapan suola.

Edullinen fosforihappo muuttaa jäljellä olevan natriumasetaatin, joka toimii katalyyttinä PVOH:n hajoamiselle, etikkahapoksi ja dinatriummonovetyfosfaatiksi ja vähentää näin merkittävästi termistä hajoamista. Fosforihappoa tulisi kuitenkin lisätä tietyssä suhteessa natriumasetaattiin, tai muutoin fosforihappo itse saattaa vaikuttaa merkittävästi hajoamiseen. Suhde natriumasetaatin ja lisättävän fosforihapon moolimäärien välillä on 2:1. Matalatuhkainen PVOH, joka on olennaiselta osin puhdasta natriumasetaatista, koska se on pesty metanolilla, ei useimmissa tapauksissa tarvitse neutraloivan aineen lisäystä. Edelleen, muodostunut etikkahappo on haihdutettava pois ekstruusio-operaation aikana, jotta vältettäisiin hapon aiheuttama hajoaminen ja haihtuvasta etikkahaposta johtuva vaahtoaminen ekstruuderin ulostulossa.

Valinnaisesti, mutta edullisesti, lisätään sekoitusoperaation aikana dispergoivaa ainetta, kuten glyserolimono-oleaattia (GMO). Dispergoiva aine lisää suuresti diffuusionopeutta ja siten lyhentää sekoitusaikaa, joka tarvitaan tasaisen seoksen aikaansaamiseksi pehmitinaineesta, PVOH:sta, valinnaisesti PUR:sta ja fosforihaposta; se estää kokkareiden muodostumisen sekoituksen aikana, jotka kokkareet voivat myöhemmin johtaa geelipisteiden muodostumiseen johtuen riittämättömästä pehmitinaineen tai fosforihapon pitoisuudesta; ja se tuottaa joka hetkellä vapaasti virtaavan jauheen suuresti helpottaen ekstruuderin syöttämistä käytettäessä tavanomaisia syöttövälineitä. Dispergointiaine toimii lisäksi sisäisenä voiteluaineena estäen mahdolliset merkittävät polymeerihartsin kerrostumiset ekstruuderin seinämiin tai kuolleisiin kohtiin. Tämä alentaa huomattavasti PVOH:n mahdollisuutta viipyä ekstruuderissa pidempään, mikä johtaisi PVOH:n hajoamiseen ja geelipisteiden muodostumiseen.

Käytettäväksi sopivia dispergointiaineita ovat glyserolin ja C_6-C_{18}-rasvahapon mono- tai diesterit. Rasvaesterei-tä, jotka ovat peräisin C_6-C_{18}-rasvahapon ja alhaisen moolimassan polyhydrisen yhdisteen esteröinnistä, on tutkittu funktionaalisina ekvivalentteina. Rasvaesterit toimivat pinta-aktiivisina aineina. Ilmeisesti muitakin dispergointiaineita voidaan käyttää.

Suurtehosekoituksen aikana lisättävän glyserolimono-oleaatin tai muun dispergointiaineen edullinen määrä on 0,05 - 1,0 paino-% tai enemmän, edullisesti 0,1 - 0,5 paino-%.

Lisäksi edellytetään, että monia erilaisia lisäaineita, kuten täyteaineita, pigmenttejä, stabilointiaineita, muita termoplastisia hartseja ja vastaavia, voidaan lisätä tämän keksinnön mukaisiin PVOH/PUR-koostumuksiin poikkeamatta tämän keksinnön suojapiiristä.

US-patenttihakemus sarjanumero 07/402 167, päivätty 1. syyskuuta 1989, joka kertoo menetelmästä ekstrudoitavien PVOH-koostumusten valmistamiseksi, sisällytetään tähän viitteenä.

Seuraavassa kuvauksessa menetelmästä sulaekstrudoitavan PVOH/PUR-koostumuksen valmistamiseksi tämän keksinnön mukaisesti edellytetään, että kaikki viittaukset PVOH:iin valmistettaessa sulaekstrudoitavia PVOH-pellettejä sulasekoitettaviksi termoplastisen PUR:n kanssa, soveltuvat myös suoraan sulaekstrudoitavan PVOH/PUR-seoksen valmistukseen.

PVOH/PUR-koostumukset valmistetaan joko sulasekoittamalla pehmitinainetta sisältävää PVOH-koostumusta termoplastiseen PUR:iin suurtehoekstruuderissa tai valmistamalla ensin pellettejä pehmitetystä PVOH-seoksesta sopivassa suurtehoekstruuderissa, ja sitten sulasekoittamalla PUR:n kanssa edullisesti yksiruuviekstruuderissa, pellettien valmistamiseksi PVOH/PUR-koostumuksesta, jotka pelletit

sitten voidaan muuttaa halutuksi ekstrudoiduksi kappaleeksi sopivalla ekstruuderilla.

Ekstruuderin, jota käytetään PVOH:n, pehmitinaineen ja valinnaisesti PUR:n sulasekoittamiseen, täytyy pystyä tuottamaan energian syöttö PVOH:iin, joka on vähintään noin 0,27 kWh/kg, edullisesti 0,35 - 0,45 kWh/kg. Energia, joka tarvitaan sulatyöstämään PUR huoneenlämpötilasta muovauslämpötilaan on tyypillisesti alle 0,2 kWh/kg. Koska tämä määrä on paljon pienempi kuin energiantarve kiloa PVOH:a kohti, tarvitaan ainoastaan pieniä muutoksia työstöolosuhteissa PVOH:iin nähden. Energian syöttö PVOH:n (ja PUR:n) sulattamiseksi voi olla lämpöä tai mekaanista energiaa, mutta useimmilla sopivilla ekstruudereilla se on kaikki mekaanista energiaa, kuten leikkausenergiaa. Käytännön yläraja energian syötölle olisi noin 0,6 kWh/kg, koska kaikki se energia, joka on yli tarpeellisen PVOH:n (ja mahdollisesti PUR:n) sulattamiseksi ja PVOH:n kiteisyyden poistamiseksi, on poistettava "hukkaenergiana". Mitä enemmän energiaa kulkee PVOH:n läpi ja on poistettava, sitä tehottomampi on menetelmä. Noin 0,1 - 0,15 kWh/kg tarvitaan sulattamaan (ja lämmittämään) PVOH, ja noin 0,2 - 0,3 kWh/kg tarvitaan rikkomaan kiteiset alueet sulassa.

Lisäksi ekstruuderin on pystyttävä poistamaan liika energia, jota ei tarvita PVOH-hartsin lämmittämiseen, sulattamiseen ja kiteisyyden poistamiseen. Ylimääräinen energia poistetaan ekstruuderin sylinterin tai ruuvin kautta tai haihduttamalla pehmitinainetta haihdutusvaiheen aikana. Esimerkkejä sopivista kaupallisesti saatavissa olevista ekstruudereista ovat kaksiruuviekstruuderit ja sekoitusekstruuderit, kuten Buss-kneader-ekstruuderit.

Sulasekoittavaa ekstruuderia käytetään suurella ruuvin pyörintänopeudella ja ruuvissa on joukko tehokkaita sekoituselementttejä, jotta tarvittava energian syöttö saadaan aikaiseksi. Lisäksi ruuvisylintereitä pidetään

alemmassa lämpötilassa kuin polymeerin sulan lämpötila siten, että vallitsee nettolämpövirta ulos ekstruuderista. Tuloksena on suuri määrä mekaanista energian siirtoa polymeeriin, joka on riittävä eliminoimaan geelipisteet tai kiteiset osat polymeerisulasta pilkkomalla kiteiset alueet. Viipymäaika ekstruuderissa on lyhyt lämpöhistorian vähentämiseksi, ja näin saadaan ekstruuderin ulostulosta nauha sulaa PVOH:a, joka on olennaiselta osin geelitöntä ja kirkasta, eli mitä lyhyempi aika ekstruuderissa, sitä kirkkaampi ja värittömämpi tuote. Nauhan nopea jäähdyttäminen vähentää edelleen lämpöhistoriaa ja parantaa tuloksena olevaa polymeeripelletin väriä.

Edullinen kaupallisesti saatavissa oleva laitteisto on Wernerin ja Pfleidererin kaksiruuviekstruuderi, jonka ruuvit pyörivät samaan suuntaan ja menevät täysin lomittain. Ruuvi on suunniteltu segmentoidusti siten, että useita erilaisia ruuvielementtejä voidaan asettaa kiinnittimillä akseleille, jotta saavutetaan kussakin sovelluksessa haluttu sekoituksen aste. Ruuvielementit voivat vaihdella pitkin ruuvin pituutta, mutta kahden ruuvin on sovittava yhteen, jotta saadaan aikaan täydellisesti toisiinsa lomittuvat pinnat. Yleisesti ottaen on elementtejä kahta eri tyyppiä, kuljettavia ruuvielementtejä ja jauhavia tai sekoittavia kiekkoja. Ruuvielementeissä voi olla joko eteenpäin tai taaksepäin oleva kierre, kun taas sekoituskiekoilla voi olla neutraali kierre eteenpäin tai taaksepäin olevan kierteen lisäksi. Sekoituslevyt koostuvat pinotuista elliptisistä kiekoista, jotka on asetettu vinoon, jotta saadaan aikaan kokonaisuutena kuljettava kierre. Kiekkojen leveys voi vaihdella elementistä toiseen, mutta tyypillisesti samassa elementissä ne ovat tasaisen leveitä. Sen lisäksi, että sekoituslohkoissa voidaan vaihdella kierrettä, voi ruuvin eri elementeillä olla erilaiset kuljettavat kierteet. Alaa tunteva työntekijä kykenee asentamaan sopivan ruuvin, jotta saadaan aikaan

optimaalinen leikkaushistoria ja kuljetustehokkuus, mikä johtaa haluttuun lopputuotteeseen.

Kuten voidaan olettaa, aiheuttavat kaikki elementit erilaiset leikkaushistorian määrät ja kuljetuskyvyt. Nämä voidaan koota seuraavaan elementtien ja niiden suhteellisen leikkaustehon luetteloon.

Suurin leikkausvoima - Vähiten kuljetusta eteenpäin

ruuvielementit kierre taaksepäin
sekoituslohkot kierre taaksepäin
neutraalit sekoituslohkot
sekoituslohkot kierre eteenpäin
ruuvielementit kierre eteenpäin

Pienin leikkausvoima - Eniten kuljetusta eteenpäin

Lisäksi, mitä leveämpi sekoituslevy, sitä enemmän leikkausvoimaa kohdistuu sulaan. Myös kierteen ollessa tiheämpi kohdistuu enemmän leikkausvoimaa. Alaa tunteva työntekijä pystyy yhdistämään kaikki näistä tekijöistä ja suunnittelemaan ruuvin, jolla saadaan suurin leikkausvoiman syöttö hajottamatta tuotetta termisesti.

Ensimmäinen vaihe edullisessa menetelmässä ekstrudoitavien PVOH/PUR-koostumusten valmistamisessa käsittää dispergointiaineen kanssa sekoitetun PVOH:n valmistuksen, jolloin saadaan aikaan rakeinen, vapaasti virtaava seos, joka voidaan syöttää sulasekoitusekstruuderiin. Tämä seos valmistetaan käyttäen muuttuvanopeuksista suurtehosekoitinta, joka on varustettu jäähdytysvaipalla. PVOH syötetään sekoittimeen ja lämpötilan annetaan nousta noin 55 °C:seen ennen kuin glyserolimono-oleaatti lisätään sekoitusastiaan. Seuraavaksi nestemäinen pehmitinaine (glyseroli) ruiskutetaan sekoituskammioon paineella spraysuuttimen kautta, kun on saavutettu lämpötila 70 °C. Suutin toimii sumuttaen pehmittimen ja estää PVOH:n paakkuuntumisen. Pehmitinaineen lisäämisen aikana sekä jäähdytysvaipan lämpötilaa että sekoittimen nopeutta säädetään pitäen

seoksen lämpötila alle 105 °C:ssa, edullisesti lähellä 95 °C:sta. On edullista sekoittaa tarvittava määrä mineraalihappoa, edullisesti fosforihappoa, pehmittimeen nesteseoksena.

Muut kiinteät tai nestemäiset lisäaineet, pigmentit, täyteaineet, tai stabilointiaineet, voidaan lisätä, kun pehmitinaineen lisäys on loppunut. Sekoitusta jatketaan, kunnes saadaan aikaan vapaasti juokseva tasainen tuote. Tämä tapahtuu yleensä 4 - 10 minuutissa, mutta se voi vaihdella riippuen glyserolin lisäysnopeudesta ja PVOH-polymeerin Tg:stä. Sen jälkeen, kun vapaasti juokseva tuote on saatu aikaan, se otetaan ulos jäähdytyssekoittimeen, ja lämpötila alennetaan 30 °C:seen. Tuote on valmista ekstruusiosekoitukseen. Mieluummin kuin suoritetaan esisekoitusvaihe, on parempi ruiskuttaa pehmitinaine (glyseroli), mineraalihappo (H_3PO_4) ja dispergointiaine (glyserolimono-oleaatti) suoraan ekstruuderiin noin 3 halkaisijan pituuden päähän myötävirtaan syöttökohdasta käyttäen ensimmäisiä halkaisijan pituuksia PVOH:n lämmittämiseen. Täten lisäaineet sekoitetaan PVOH:iin, joka sulaa sen jälkeen nopeasti, kiteisyys poistetaan ja sula ekstrudoidaan välttäen pitkäaikaista altistumista korkealle lämpötilalle esisekoittimessa.

Edullinen ekstruuderi kykenee saavuttamaan korkean määrän mekaanisen energian syöttöä, joka jakautuu tasaisesti koko polymeeriin. Ruuviekstruuderin mekaanisen energian syöttöä voidaan määritellä mittaamalla ominaisenergia. Ruuviekstruuderin ominaisenergian syöttö lasketaan ruuvin mekaanisen moottorin sähköenergian (kW) suhteena polymeerin läpikulkunopeuteen (kg/h). Edullinen ominais- tai mekaaninen energian syöttö homogeenisen PVOH-sulan valmistamisessa on suurempi kuin noin 0,3 kWh/kg. Ekstruuderissa on myös oltava jäähdytysmahdollisuus, edullisimmin siten, että sylinterin vyöhykkeillä on vesi- tai öljykiertovaippa. Edullinen lämpötilaprofiili PVOH:lle ekstruu-

derin eri vyöhykkeissä on 150 - 230 °C riippuen PVOH:n laadusta, edullisimmin 170 - 220 °C. Tätä alhaisemmat lämpötilat johtavat sulamattomien partikkeleiden ilmaantumiseen ekstruuderista ulos tuleviin nauhoihin, kun taas tätä korkeammat lämpötilat lisäävät geelipisteiden lukumäärää nauhoissa ja aiheuttavat polymeerin hajoamista sylinterin seinämissä.

Lopuksi, ekstruuderin on kyettävä poistamaan jäännöskosteus ja muut reaktion sivutuotteiden jäämät tuotteen vaahtoamisen ekstruuderin ulostulossa estämiseksi. Haihdutusvyöhykkeessä käytetty alipaine voi vaihdella alueella 760 - 10 torria riippuen kosteuden ja muodostuneen etikkahapon määrästä syötettävässä polymeerissä ja pehmitinaineessa.

Esisekoitettu PVOH-hartsi, joka sisältää pehmitinaineen ja mahdolliset lisäaineet, syötetään joko volumetrisesti tai gravimetrisesti ruuviekstruuderin syöttöaukkoon. Syöttöaluetta jäähdytetään polymeerin liian varhaisen sulamisen syöttöaukossa estämiseksi. Tuote siirretään ekstruuderin työskentelyalueelle, jossa muodostuu sula ja sitä työstetään käyttämällä joko sekoitustappeja, jauhatuslohkoja tai avoimia välejä. Kun sula tai juokseva tila on saavutettu, materiaali siirretään ekstruuderin haihdutusvyöhykkeeseen.

Jäljellä oleva osuus ruuvista suorittaa tuotteen homogenisoinnin jauhamalla geelipisteiden tai jäljellä olevien kiteisten alueiden poistamiseksi. Materiaali painetaan joko ruuviekstruuderin kuljetusvyöhykkeen tai hammasrataspumpun, jolla on positiivinen iskunpituus, avulla yksi- tai useampiaukkoisen suuttimen kautta. Ulos tulevat nauhat jäähdytetään niin nopeasti kuin mahdollista polymeerin hajoamisen estämiseksi. Nauhat voidaan kuljettaa jäähdytettyjen, kromipinnoitettujen tai ruostumattomasta teräksestä valmistettujen pyörivien telojen yli, johtaa liikkuvalle jäähdytetylle hihnalle tai kuljettaa neste-

typpihauteen läpi. Kun nauhat on jäähdytetty, ne leikataan tavanomaisilla muovin pelletointilaitteilla pelleteiksi, jotka sopivat sulaekstruusiosekoitukseen termoplastisen PUR:n kanssa.

PVOH-pelletit sekoitetaan PUR:n kanssa tavanomaisilla kuivasekoitusmenetelmillä, kuten rumpusekoituksella tai nauhasekoittimilla.

Tämän keksinnön mukainen PVOH/PUR-tuote on olennaiselta osin geelitöntä, eli siinä on alle 20 geelipistettä/24 neliötuumaa, edullisesti vähemmän kuin 15 geelipistettä/24 in^2 ja edullisimmin vähemmän kuin 10 geelipistettä/24 in^2 määritettynä seuraavalla koemenettelyllä: Annetusta näytteestä PVOH/PUR-pellettejä valmistetaan 2 mm:n paksuinen yksikerroskalvo käyttäen 24 L/D yksiruuviekstruuderia ja 8 tuuman valukalvosuutinta. Kalvon keskiosasta erotetaan 4 x 6 tuuman alue, ja geelipisteiden määrä määritetään optisella kuva-analyysillä käyttäen LeMont Scientificin OASYS-laitetta. Yhtä kalvon paksuutta valaistaan takaa päin, ja kuva otetaan työskentelysuurennoksella 2,2 x. Kustakin kalvosta tutkittiin viisi satunnaista 33 x 44 mm:n aluetta kokonaisanalyysipinta-alan ollessa 72,6 cm^2. Yksittäiset alueet digitoitiin 512 x 480 pisteen matriiseiksi, joissa oli 256 harmaasävyä. Kuvan kontrastia parannettiin ja geelipisteet hahmotettiin kynnystämällä. Sitten geelipisteet laskettiin ja mitattiin, ja tilastolliset analyysit suoritettiin käyttäen standardiohjelmistoja. Lopullinen lukumäärä ilmoitettiin geelipisteinä/24 neliötuumaa.

Työstetyn PVOH/PUR:n sulan lämpötilan maksimi määritettynä DSC:llä on myös alentunut noin 5 °C:lla, edullisesti noin 10 °C:lla erityisesti 98 - 99-mol-%:isesti hydrolysoidulla PVOH:lla, ja ainakin noin 15 °C:lla erityisesti 87 - 89-mol-%:isesti hydrolysoidulla PVOH:lla.

Tämän keksinnön mukaiset PVOH/PUR-koostumukset seuraavissa esimerkeissä valmistettiin joko sulasekoittamalla

PVOH-koostumusta, joka sisälsi pehmitinainetta ja fosforihappoa, PUR:n kanssa 46 mm:n vuorottelevalla pyörivällä Buss-kneader-laitteella tai ensin valmistamalla pellettejä sulaekstrudoitavasta PVOH-seoksesta, joka sisälsi pehmitinaineen ja fosforihapon, sopivassa ekstruuderissa, ja sitten sulasekoittamalla PUR:n kanssa yksiruuviekstruuderissa. Sitten PVOH/PUR-koostumuksen pelletit muutettiin yksikerroskalvoksi yksiruuviekstruuderilla, joka oli varustettu valukalvosuuttimella, jossa oli 5,08 cm:n litteä rako, jonka välys oli 20 mm. Lämpötilat sylinterin varrella vaihtelivat välillä 175 - 215 °C. Ekstrudoidut kalvot olivat kirkkaita ja lähes geelittömiä. Näistä kalvoista testattiin sitten erilaisia fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia.

Vetolujuusominaisuudet: Kalvon jännitys mitattiin ASTM-koemenetelmän D 882-83 mukaisesti tai vastaavalla tavalla. Kalvoa joko ilmastoitiin 24 tunnin ajan 50 %:n suhteellisessa kosteudessa (RH) ja 75 °F lämpötilassa (24 °C) tai ne asetettiin uuniin 110 °F lämpötilaan (43 °C) ja 30 % RH-arvoon ennen vetolujuuden mittausta.

Kosteuden absorptio: Pelletit puristettiin kalvoksi, jonka paksuus vaihteli välillä 5 - 10 mm. Sitten kalvo leikattiin 2 x 3 tuuman (50,8 x 76,2 mm) suorakulmioiksi ja ne asetettiin tyhjöuuniin 100 °C lämpötilaan 24 tunniksi jäännöskosteuden poistamiseksi. Alkupaino kirjattiin muistiin, ja sitten näytteet asetettiin eri kosteuskammioihin ja painonlisäystä seurattiin.

Seuraavissa esimerkeissä kaikki osat ovat painoosia.

Esimerkki 1

88,4 osaa 87 - 89-mol-%:isesti hydrolysoitua PVOH:a (Airvol 205; DPn = 550), jonka tuhkapitoisuus oli noin 0,45 %, lisättiin suurtehoiseen Henschel 150L -sekoittimeen ja sekoitin käynnistettiin kierrosnopeudella 900 rpm. Kun materiaalin lämpötila saavutti 65 °C, lisättiin 1 osa

nestemäistä glyserolimono-oleaattia (GMO; 40 °C) työstöapuaineeksi sekoittimeen. Sen jälkeen, kun GMO:n lisäys oli loppunut (noin 1 min), lisättiin nestemäistä seosta, joka sisälsi 10 osaa glyserolia ja 0,68 osaa 85-%:ista fosforihappoa samanaikaisesti alentaen sekoittimen nopeus 450 rpm:een. Sekoittimen vaippaan syötettiin jäähdytysvettä ja syöttöä säädettiin pitäen tuotteen lämpötila alle 100 °C:ssa koko ajan. Sen jälkeen, kun glyserolin lisäys oli lopetettu, PVOH-seosta sekoitettiin 5 minuutin ajan, kunnes muodostui vapaasti virtaava seos. Sitten seos laskettiin matalatehoiseen jäähdytyssekoittimeen, ja tuotteen lämpötila alennettiin 40 °C:seen.

Tätä PVOH-seosta ja Estane 58277 PUR:a pantiin kahteen volumetriseen syöttäjään ja syötettiin 46 mm:n vuorottelevaan pyörivään Buss-kneader-ekstruuderiin. Kaksi komponenttia yhdistettiin osuuksina 90 osaa PVOH:a ja 10 osaa PUR:a. Ekstruuderin pituus oli 11 L/D syöttöportin ollessa kohdassa 0 L/D ja sylinterissä oli aukko jäännösveden ja muiden orgaanisten aineiden alipainehaihdutusta varten kohdassa 4 L/D. Ekstruuderia lämmitettiin (jäähdytettiin) kuumalla öljyllä kahdessa osassa lämmityksen (jäähdytyksen) ollessa mahdollista myös ruuvin akselin kautta. Ekstruuderin purkuaukko oli varustettu hammasrataspumpulla, jonka iskunpituus oli positiivinen, ruuvin akselin vuorottelun aiheuttaman sulavirtauksen sykkimisen poistamiseksi. Prosessiasetukset ekstruuderille olivat seuraavat:

Taulukko 1

Vyöhyke 1 (ruuvi)	110 °C
Vyöhyke 2	100 °C
Vyöhyke 3	165 °C
Vyöhyke 4 (pumppu)	185 °C
Suutin	170 °C
Ruuvin nopeus	310 rpm
Syöttönopeus	22,7 kg/h
Energian ominaissyöttö	0,35 kWh/kg

Ekstruuderista tuli ulos nauhoja, ja ne jäähdytettiin kontaktilla vesijäähdytteisten jäähdytystelojen kanssa. Kun nauhoja oli riittävästi jäähdytetty, ne pilkottiin pelletointilaitteella 1/8 tuuman (3,2 mm:n) pelleteiksi. Nauhat ja pelletit olivat tasaisia ja kirkkaita tai hieman sameita. Saatujen pellettien sulavirtaus 190 °C:ssa 10,1 kg:n painolla oli 13,4 g/10 min.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki kuvaa mahdollisuutta valmistaa PVOH/PUR-seoksia, joiden ominaisuudet ovat erilaiset, yksinkertaisesti muuttamalla kahden syötettävän komponentin syöttösuhdetta. 90 osaa Airvol 205 PVOH:a, jonka tuhkapitoisuus oli noin 0,45 %, pantiin suurtehoiseen Henschel 400L -sekoittimeen, ja sekoitin käynnistettiin nopeudella 900 rpm. Kun materiaalin lämpötila saavutti 65 °C, lisättiin 0,5 osaa nestemäistä GMO:ta (40 °C). Sen jälkeen, kun GMO:n lisäys oli loppunut (noin 1 min), lisättiin PVOH-seokseen nestemäistä seosta, joka sisälsi 9,5 osaa glyserolia ja 0,7 osaa 85-%:ista fosforihappoa samanaikaisesti alentaen sekoittimen nopeus 450 rpm:een. Sekoittimen vaippaan syötettiin jäähdytysvettä ja syöttöä säädettiin pitäen tuotteen lämpötila alle 100 °C:ssa koko ajan. Sen jälkeen, kun glyserolin lisäys oli lopetettu, PVOH-seosta sekoitettiin 5 minuutin ajan, kunnes muodostui vapaasti virtaava seos. Sitten seos laskettiin 1 200 litran matalatehoiseen Littleford-jäähdytyssekoittimeen ja tuotteen lämpötila alennettiin 40 °C:seen.

Tätä PVOH-seoskoostumusta ja Estane 58277 PUR:a pantiin kahteen volumetriseen syöttölaitteeseen ja syötettiin 46 mm:n vuorottelevaan pyörivään Buss-kneader-ekstruuderiin. Kahden komponentin syöttösuhdetta muutettiin valmistaen näin tuotteita, joilla oli erilaiset ominaisuudet käyttäen samaa työstölaitteistoa.

Ekstruuderi oli olennaiselta osin identtinen esimerkissä 1 kuvatun ekstruuderin kanssa, lukuun ottamatta

lisäaukkoa ruuvin sylinterissä, joka mahdollisti PUR:n lisäämisen myötävirrassa sulaan PVOH-seokseen. Lisäksi varattiin mahdollisuus lisätä suoraan ruiskuttamalla glyserolia lopputuotteen viskositeetin säätämiseksi. PVOH-seos mitattiin syöttökohtaan, joka sijaitsi kohdassa 0 L/D ja PUR syötettiin 4 L/D kohdan aukkoon. Tyhjöhaihdutus suoritettiin kohdassa 7 L/D. Prosessiasetukset ekstruuderille olivat seuraavat:

Taulukko 2

	Koostumus 1	Koostumus 2
Vyöhyke 1 (ruuvi)	140 °C	165 °C
Vyöhyke 2	180 °C	195 °C
Vyöhyke 3	140 °C	145 °C
Vyöhyke 4 (pumppu)	185 °C	195 °C
Suutin	190 °C	195 °C
Ruuvin nopeus	314 rpm	300 rpm
Syöttönopeus	29,5 kg/h	24,5 kg/h
Energian ominaissyöttö	0,29 kWh/kg	0,273 kWh/kg
Koostumus		
% PVOH	75	85
% PUR	25	14
% TiO_2	-	1
Sulavirtaus*	2,3 g/10 min	2,7 g/10 min

* 190 °C 10,1 kg:n painolla

Ekstruuderista tuli ulos nauhoja, ja ne jäähdytettiin kontaktilla vesijäähdytteisten jäähdytystelojen kanssa. Kun nauhoja oli riittävästi jäähdytetty, ne pilkottiin pelletointilaitteella 1/8 tuuman (3,2 mm:n) pelleteiksi. Nauhat ja pelletit olivat tasaisia titaanidioksidia sisältävän nauhan ollessa valkoinen.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki esittää sulaekstrudoitavien PVOH-pellettien, jotka seuraavissa esimerkeissä ovat Vinex™

PVOH-hartsia, valmistamisen sulasekoittamalla sitä termoplastisen PUR:n kanssa.

90 osaa Airvol 205 PVOH:a jonka tuhkapitoisuus oli noin 0,45 %, pantiin Littleford 180L sekoittimeen, ja sekoitin käynnistettiin nopeudella 900 rpm. Kun materiaalin lämpötila saavutti 65 °C, lisättiin nestemäistä seosta, joka sisälsi 9,0 osaa glyserolia ja 0,62 osaa 85-%:ista fosforihappoa samanaikaisesti alentaen sekoittimen nopeus 450 rpm:een. Sekoittimen vaippaan syötettiin jäähdytysvettä ja syöttöä säädettiin pitäen tuotteen lämpötila alle 100 °C:ssa koko ajan. Sen jälkeen, kun glyserolin lisäys oli lopetettu, PVOH-seosta sekoitettiin 5 minuutin ajan, kunnes muodostui vapaasti virtaava seos. Sitten seos laskettiin 400 litran matalatehoiseen Littleford-jäähdytyssekoittimeen ja tuotteen lämpötila alennettiin 40 °C:seen. Saatu seos oli vapaasti virtaavaa eikä siinä ollut paakkuja tai hajonnutta materiaalia.

Tätä sekoitettua PVOH-koostumusta pantiin volumetriseen syöttölaiteeseen ja syötettiin 46 mm:n vuorottelevaan pyörivään Buss-ekstruuderiin. Ruuvi oli suunniteltu siten, että saatiin aikaan suuri määrä mekaanisen energian syöttöä ilman tuotteen hajoamista. Ekstruuderi oli haihduttava ekstruuderi, ja kaasunpoistokohdassa, joka oli sijoitettu 7 halkaisijan mitan päähän syöttökohdasta, käytettiin 254 toorin (10 in Hg) alipainetta polymeerin jäännöskosteuden ja etikkahapon, jota muodostui natriumasetaatin muuttuessa dinatriummonovetyfosfaatiksi, poistamiseksi. Polymeerisulan lämpötila ekstruuderin työskentelyvyöhykkeellä pidettiin differentiaalipyyhkäisykalorimetrilla (DSC) määritetyn polymeerin sulamiskäyrän yläpäässä. Sulan lämpötilat mitattiin 183 °C:ssa, 197 °C:ssa ja 199 °C:ssa. Tyypilliset toimintaolosuhteet on lueteltu jäljempänä taulukossa 3.

Tuote poistui ekstruuderista ja jäähdytettiin välittömästi alle lasiutumislämpötilansa tuotteen hajoamisen

ja polymeerin kiteytymisen estämiseksi, mikä saattaisi johtaa geelipisteiden muodostumiseen myöhempien lämpömuovausoperaatioiden aikana. Nauhat leikattiin tavanomaiseen tapaan pelleteiksi ja kerättiin talteen.

Taulukko 3

Ruuvin nopeus	300 rpm
Ruuvin lämpötila	140 °C
Sylinterin lämpötilat	
1. vyöhyke	150 °C
2. vyöhyke	150 °C
Tuotantonopeus	21,7 kg/h
Sulan maks. lämpötila	201 °C
Ruuvin teho	6,5 kW
Energian ominaissyöttö	0,30 kWh/kg

Valmistetut pelletit olivat geelittömiä, tasaisia ja niillä oli oljen väri. Ekstruusiovalukalvot näistä pelleteistä olivat kirkkaita ja geelittömiä (< 10 geelipistettä/24 in^2).

Esimerkki 4

Tutkittiin erilaisia osuuksia esimerkissä 3 valmistettua Vinex™ 2025 PVOH-hartsia ja Pellethane 2355-85ABR PUR:a. PVOH-hartsi koostui 90 %:sta Airvol 205 PVOH:a, 10 %:sta glyserolia ja 0,1 %:sta GMO:ta. PVOH-hartsipellettejä ja Pellethane PUR-pellettejä kuivasekoitettiin käsin ja sitten ne lisättiin 1 tuuman (25,4 mm) Killion-yksiruuviekstruuderiin ja pelletoitiin. Nämä pelletit ruiskupuristettiin vetolujuussauvoiksi ja lämpötaipumasauvoiksi. Lämpötaipumasauvoille suoritettiin lovettu Izod-koe ASTM D-256 -standardin mukaan tai sitä vastaavasti. Iskulujuustulokset 110 °F:ssa (43 °C)/30 % RH:ssa on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4

Ajo	% Vinex 2025	% Pellethane	Iskulujuus (ft lb/in)
1	100	0	0,59
2	95	5	2,6
3	85	15	3,9
4	80	20	---
5	75	25	---
6	50	50	12

Nämä arvot osoittavat, että iskulujuus paranee merkittävästi lisäämällä PVOH-koostumukseen termoplastista PUR:a. Astiat, kuten pullot, ovat sopivia sovelluksia PVOH/PUR-seoksille.

Esimerkki 5

Sekoitettiin PVOH/PUR-koostumuksia, jotka sisälsivät erilaisia määriä Vinex 2025 PVOH:a ja Estane PUR:a, ja nämä koostumukset ekstrudoitiin nauhoiksi yhden tuuman (25,4 mm) Killion-yksiruuviekstruuderilla (L/D 24). Sitten nauhoja eri ajoista ekstruusiovalettiin kalvoiksi käyttäen 3/4 tuuman (19 mm) Killion-yksiruuviekstruuderia (L/D 24) ja 8 tuuman (203 mm) valukalvosuutinta. Kalvojen paksuuden keskiarvo eri ajoissa oli 2,2 mm. Näistä kalvoista testattiin sitten kosteuden absorptio, korkean lämpötilan/matalan kosteuden venymä ja vetolujuus. Taulukkoon 5 on koottu näiden kokeiden tulokset.

Taulukko 5

Ajo	PVOH	PUR	Paino-% vettä absorboitunut 23°C/75%RH	Venymä 100°F/ 30% RH	Venymä 75°F/ 50% RH	Vetolujuus psi 40°F/10% RH
7	100	--	21	20	250	1100
8	95	5	19	40	300	1600
9	90	10	17	150	300	1800
10	85	15	15,5	195	350	2100
11	80	20	14	260	375	--
12	75	25	13	260	--	2600
13	--	100	1	--	--	--

Taulukon 5 arvot osoittavat, että sekoittamalla PUR:a ekstrudoitavaan PVOH:iin ei ainoastaan kosteuden absorptiviteetti alene, vaan myös alhaisen lämpötilan vetolujuusominaisuudet paranevat. Näin ollen ekstrudoitavasta PVOH/PUR-koostumuksesta saadaan aikaan kalvoja, jotka ovat käyttökelpoisia alhaisissa lämpötiloissa.

Tämä keksintö tuottaa ekstrudoitavan polyvinyylialkoholi/polyuretaanikoostumuksen, joka on käyttökelpoinen pakkaus- ja muovaussovelluksissa.

26

Patenttivaatimukset:

1. Sulaekstrudoitava koostumus, t u n n e t t u siitä, että se koostuu olennaisilta osin

(a) 5 - 95 paino-%:sta sulaekstrudoitavaa polyvinyylialkoholia, joka on saatu sulaekstrudoitavaksi lisäämällä polyvinyylialkoholiin vähintään 0,27 kWh/kg ominaisenergiaa sekä sulattamaan sen että olennaiselta osin poistamaan kiteisyyden sulasta, samanaikaisesti postaen energiaa sulasta nopeudella, joka on riittävä estämään polyvinyylialkoholin hajoamisen,

(b) 5 - 95 paino-%:sta termoplastista polyuretaania, ja

(c) 1 - 30 paino-%:sta pehmitinainetta, perustuen polyvinyylialkoholin painoon.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että polyuretaani on polyisosyanaatin reaktiotuote polyesterin, polyeetterin tai polykaprolaktonipolyolin kanssa.

3. Sulaekstrudoitava koostumus, t u n n e t t u siitä, että se koostuu olennaisilta osin

(a) 50 - 95 paino-%:sta sulaekstrudoitavaa 75 - 99 mol-%:isesti hydrolysoitua polyvinyylialkoholia, joka on saatu sulaekstrudoitavaksi lisäämällä polyvinyylialkoholiin noin 0,3 - 0,6 kWh/kg ominaisenergiaa sekä sulattamaan sen että olennaiselta osin poistamaan kiteisyyden sulasta, samanaikaisesti poistaen energiaa sulasta nopeudella, joka on riittävä estämään polyvinyylialkoholin hajoamisen,

(b) 5 - 50 paino-%:sta termoplastista polyuretaania ja

(c) 3 - 20 paino-%:sta pehmitinainetta, perustuen polyvinyylialkoholin painoon.

4. Sulaekstrudoitava koostumus, t u n n e t t u siitä, että se koostuu olennaisilta osin

(a) 75 - 95 paino-%:sta sulaekstrudoitavaa 85 - 98 mol-%:isesti hydrolysoitua polyvinyylialkoholia, joka on saatu sulaekstrudoitavaksi lisäämällä polyvinyylialkoholiin noin 0,35 - 0,45 kWh/kg ominaisenergiaa sekä sulattamaan sen että olennaiselta osin poistamaan kiteisyyden sulasta, samanaikaisesti poistaen energiaa sulasta nopeudella, joka on riittävä estämään polyvinyylialkoholin hajoamisen,

(b) 5 - 25 paino-%:sta termoplastista polyuretaania ja

(c) 5 - 15 paino-%:sta pehmitinainetta, perustuen polyvinyylialkoholin painoon.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että polyuretaani on polyisosyanaatin reaktiotuote polyesterin, polyeetterin tai polykaprolaktonipolyolin kanssa.

6. Menetelmä ekstrudoidun kappaleen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

(a) vähintään 0,27 kWh/kg ominaisenergiaa lisätään pehmitinaineen ja polyvinyylialkoholin, joka on ainakin osittain kiteistä, seokseen sekä sulattamaan polyvinyylialkoholin, että olennaiselta osin eliminoimaan sulan kiteisyyden,

(b) samanaikaisesti poistetaan energiaa sulasta nopeudella, joka on riittävä jotta vältetään polyvinyylialkoholin hajoaminen, ja

(c) termoplastinen polyuretaani lisätään polyvinyylialkoholi/pehmitinaineseokseen ja

(d) tämä seos ekstrudoidaan kappaleen muodostamiseksi.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyuretaani lisätään polyvinyylialkoholi/pehmitinaineseokseen ennen vaihetta (a).

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyvinyylialkoholi/pehmi-

tinaineseokseen lisätään ominaisenergiaa noin 0,3 - 0,6 kWh/kg.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyuretaani on polyisosyanaatin reaktiotuote polyesterin, polyeetterin tai polykaprolaktonipolyolin kanssa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyuretaani lisätään polyvinyylialkoholi/pehmitinaineseokseen ennen vaihetta (a).

11. Patenttivaatimuksen 10 mukaisesti valmistettu kappale, joka on pelletti, kalvo tai pullo.

12. Pullo, t u n n e t t u siitä, että se on puhallusmuovattu koostumuksesta, joka koostuu olennaisilta osin

(a) 5 - 95 paino-%:sta sulaekstrudoitavaa polyvinyylialkoholia, joka on saatu sulaekstrudoitavaksi lisäämällä polyvinyylialkoholiin vähintään 0,27 kWh/kg ominaisenergiaa sekä sulattamaan sen että olennaiselta osin poistamaan kiteisyyden sulasta, samanaikaisesti postaen energiaa sulasta nopeudella, joka on riittävä estämään polyvinyylialkoholin hajoamisen,

(b) 5 - 95 paino-%:sta termoplastista polyuretaania ja

(c) 1 - 30 paino-%:sta pehmitinainetta, perustuen polyvinyylialkoholin painoon.