



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1324382 B

(45) 授权公告日 2010.06.23

(21) 申请号 99812641.1

(22) 申请日 1999.08.26

(30) 优先权数据

9818604.2 1998.08.26 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2001.04.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB1999/002822 1999.08.26

(87) PCT申请的公布数据

W000/12615 EN 2000.03.09

(73) 专利权人 PVAXX 研究和开发有限公司

地址 英国格洛斯特郡

(72) 发明人 H·G·斯蒂芬斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 卢新华 罗才希

(51) Int. Cl.

C08K 13/02 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

(56) 对比文件

US 3470122 A, 1969.09.30, 全文.

US 3713965 A, 1973.01.30, 全文.

WO 9620973 A, 1996.07.11, 全文.

IE 970280 A, 1997.09.24, 全文.

WO 9709379 A, 1997.03.13, 全文.

US 4206101 A, 1980.06.03, 全文.

审查员 张倩

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

填充的含聚乙烯醇的组合物及其制备方法

(57) 摘要

公开了一种含 PVA 的可挤出组合物, 该组合物使 PVA 制品可在常规挤出机上制造。该组合物包括润滑剂, 例如脂肪酸酰胺, 最优选的是硬脂酸酰胺, 并且最优选的是将其经冷压制成片料。该组合物适合于制造各种产品。

1. 一种填充的含聚乙烯醇的组合物,其包括按重量计为:
40-70%的聚乙烯醇;
8-15%的增塑剂;
0.5-1.5%的内润滑剂,所述内润滑剂为脂肪酸酰胺;
0.0001-0.1%的外润滑剂,所述外润滑剂为硬脂酸盐;和
20-50 重量%的填料。
2. 按照权利要求 1 的组合物,其中的脂肪酸酰胺是直链或支链的 $C_{12}-C_{24}$ 的脂肪酸酰胺。
3. 按照权利要求 1 的组合物,其中的增塑剂选自乙二醇、甘油、二缩三乙二醇、低分子量的聚乙二醇和 C_2-C_8 酰胺。
4. 按照权利要求 1 的组合物,其通过冷压可获得片或丸粒型。
5. 按照权利要求 1 的组合物,其中的填料包括惰性、无机材料。
6. 按照权利要求 1 的组合物,其中的填料包括含有交联聚丙烯酸钠盐的超吸收材料。
7. 按照权利要求 1 的组合物,其中的填料包括碳酸钙。
8. 按照权利要求 1 的组合物,其包括按重量计为:
50 ~ 60%的聚乙烯醇;
30 ~ 40%用硬脂酸盐涂渍的碳酸钙;
8 ~ 15%的甘油;
0.5 ~ 1.5%的硬脂酸酰胺;和
0.0001 ~ 0.1%的硬脂酸锌。
9. 按照权利要求 1-8 中任一项的组合物,其在基本没有熔融聚乙烯醇的情况下制备。
10. 按照权利要求 1-8 中任一项的组合物,所述组合物具有以片或丸粒重为准计,低于 10 重量%但高于 0.01 重量%的含水量,以足以经挤压粘合为片或丸粒。

填充的含聚乙烯醇的组合物及其制备方法

[0001] 本发明涉及含 PVA 的组合物,尤其是填充的组合物,还涉及这种组合物的制造方法以及含 PVA 的组合物挤出方法。

[0002] 为替代占据越来越大的垃圾处理空间如填埋坑或需要焚烧的非生物降解的聚合物,目前对可生物降解的聚合物的需求量大且日益增长。

[0003] 聚乙烯醇 (PVA) 是一种广泛使用的可生物降解聚合物。作为薄膜,PVA 对许多气体都表现出高度的不透过性。加至粘合剂中后,PVA 显示出高粘合强度。PVA 在制造多种产品上有很大的潜力。然而,因为当前尚无易于挤出的 PVA 或含 PVA 的组合物配方,所以 PVA 的应用受到了限制。

[0004] 虽然曾尝试过由 PVA 挤出制品,但已发现挤出的 PVA 熔体变得非常不稳定,并有大量残余物粘附在挤出机表面上,要求非常精心地控制加工条件,使用专门的挤出机,还要经常中断挤出过程,并清洗挤出机。

[0005] 众所周知,由乙烯与乙烯醇聚合制备乙烯-乙烯醇共聚物的目的在于要保留 PVA 的优良性能同时又获得可挤出的聚合物。这种共聚物的一个品种是以商品名 SOARNOL(日本合成化学工业有限公司注册)市售的。然而,人们发现这种共聚物实际上已经失去了 PVA 的优良性能,而不是可挤出 PVA 的有效替代物。

[0006] 以商品名 VINEX(空气产品公司 (Air products) 注册商标)出售的经化学改性的 PVA 是人们熟知的。然而,这种产品因化学改性负面影响 PVA 的一些优良性能而受到损害。

[0007] 对与某些卫生制品如尿布和卫生巾有关的可生物降解聚合物的寻求十分迫切,然而这些制品中通常包括超吸收材料,而目前这类材料也仅能与常规非生物降解聚合物混合。

[0008] 本发明至少在优选实施例中涉及提供一种含 PVA 的组合物、其制造方法以及含 PVA 组合物的挤出方法,其克服或至少减少某些本领域所认定的缺点。

[0009] 因此,本发明第一个方面提供一种含 PVA 的组合物,其包括 PVA 和一种其量能使该混合料可有效挤出的润滑剂的混合料。

[0010] 该润滑剂优选包括脂肪酸酰胺,且该组合物最好还包括增塑剂,所得组合物适合于在常规熔融-挤出机上挤出。在本发明的实施方案中,含 PVA 的组合物包括按重量计最多至 20%,尤其 5~15%的增塑剂,以及最多至 5%,尤其 0.5%~2.5%的润滑剂。

[0011] 因此,本发明组合物是一种可挤出的含 PVA 的聚合物,通常它具有和其它可挤出聚合物相似的弯曲模量。可挤出组合物仍然保留 PVA 已知的优异性能,例如高拉伸强度,良好的耐击穿性和良好的绝缘性,可在现有挤出生产线、吹塑和注模设备上加工成型而无需任何改性,而且没有在试图用迄今已知含 PVA 的组合物挤出制品时,所观察到的诸如热降解和高温交联等加工问题。

[0012] 在本发明的实施方案中,含 PVA 的可挤出组合物已经获得,包括全水解的 PVA 及部分水解的 PVA,并且包括水解 70%或以上的 PVA。

[0013] 本发明的另外一些实施方案提供了含 PVA 的组合物,其中 PVA 的分子量在 20,000 左右,在某些情况下从 10,000 左右至 150,000 以上。通常本发明的应用并不限于特定水解

率的 PVA,也不限于具有特定分子量的 PVA。

[0014] 本发明的第二方面提供一种填充的含 PVA 组合物,其包括 PVA 加上填料的混合料。在该组合物中,填料实际上是一种填充剂,并且比 PVA 便宜,这样就得到了一种依然保持 PVA 优良性能的组合物,而生产单位重量的产品又比较便宜。

[0015] 在这两个方面,本发明优选提供一种丸粒状或片状的含 PVA 组合物。这些丸粒或片的尺寸优选直径在 1 ~ 5mm 范围,适合用本发明方法获得,其中 PVA 优选以基本未复合的粉状或丸粒状,与至少一种润滑剂及填料及任选其它复合成分混合,并冷压成片或丸粒状。这种冷压法基本上如 W0-A-98/26911 所述,与不同聚合物相关。

[0016] 使用这种方法可使各组分均匀混合,并可以正确配比复合为最终产品,而且形成比粉料更易处理的形状。此外,由于该混合物被冷压,而不是熔融,所以热降解或性能改变的问题得到缓解。

[0017] “冷压”的意思是对粉料施压使其结块,而聚合物基本未熔化。该温度优选低于 100°C,最优选低于 70-80°C。优选不直接对混合料加热。而可通过混合和 / 或加压产生热,这样可使混合物升温,或者也可提供冷却。如果需要促进粘合,也允许直接加热。由于相邻微丸粒之间的界面压力,聚合物或其它组分会发生某些尤其是微观级的熔化,然而重要的是该聚合物颗丸粒的主体并不液化。

[0018] 优选按任意量将该混合料压缩成片或丸粒,例如在压片机上,这样可使结块更牢。

[0019] 尽管在压力下可能将该混合料挤出通过一锐孔,使混合物通过挤出口后成丸粒状。但这种情况下,优选在混合物挤出时或在各组分预先混合之后,将粘合剂或水分加入该混合料中。

[0020] 优选该混合料基本上是干燥的,但可包括足以经挤压粘合为片或丸粒的残余水分。这样可避免添加单独的粘合剂,使片或丸粒进入挤出机后仅经进一步干燥而较易破碎。在依靠水来粘合时,最好确保这些片或丸粒在挤出前在例如 40 ~ 80°C 下干燥 4-8 小时,这样可缓解挤出过程中产生蒸汽的问题。为了制成片,最好含有水分,但在成型后的大多数情况下,即使被干燥,这些片料也应保持其形状。

[0021] 优选含水率低于约 10 重量%,优选大于 0.01 重量%,更优选低于 5%。如果丸粒或片料是在较低压力下挤出的或用其它方法成型的,那么含水率可以约 20 重量%或更高,以确保粘合。如果丸粒太潮湿,它们会相互粘在一起而影响流动,需要在成型之后进行干燥。

[0022] 所述水分可以包括聚合物中或一种或多种复合组分中的残留水分。此时,所述水分可仅由混合前完全不干燥混合组分而自动提供。

[0023] 优选该填充的含 PVA 组合物是可挤出的,因此,优选填充的含 PVA 组合物还包括有效量的润滑剂,以使该组合物可以挤出。适用的润滑剂包括脂肪酸酰胺或增塑剂,或脂肪酸酰胺和增塑剂两者的混合物。

[0024] 本发明组合物中加入润滑剂是为了改善在挤出过程中该组合物的热稳定性。该润滑剂可以称为内润滑剂,因其作用是改善聚合物链间的润滑性。本发明的组合物可以用于食品或与食品相关的场合,因此优选该润滑剂经检验用于食品。进一步优选润滑剂是脂肪酸酰胺,尤其是直链或支链的 C₁₂ ~ C₂₄,更具体地说是 C₁₆ ~ C₂₀ 的脂肪酸酰胺。如果润滑剂包括硬脂酰胺,即一种直链的 C₁₈ 脂肪酸酰胺,那么会得到特别好的出乎意料的结果。

[0025] 本发明的组合物一般还包括增塑剂,以降低挤出过程中聚合物的熔化温度。适用的增塑剂可选自甘油、乙二醇、二缩三乙二醇、低分子量的聚乙二醇和低分子量的酰胺。特别优选的增塑剂包含甘油或由甘油组成。

[0026] 尽管本发明组合物中各组分的比率是可以改变的,但本发明的实施方案一般包括以重量计最多至 50% 的填料和最高至 5% 的润滑剂。本发明更具体的实施方案包括 5 ~ 50 重量% 的填料、40 ~ 80 重量% 的 PVA, 最多至 5 重量% 的润滑剂和 5 ~ 20 重量% 的增塑剂。

[0027] 这样,本发明的组合物是可挤出的,然而挤出的难易程度部分地取决于挤出机的状态。尤其是挤出机表面的粗糙度。在本发明进一步的实施方案中,该组合物包括另外一种润滑剂,它可称为外润滑剂,以防止或减少该组合物粘附挤出机表面。这种外润滑剂一般占该组合物重量的 0.001 ~ 0.1%, 并且优选与内润滑剂一样是经检验用于食品的。硬脂酸盐是一种适用的外润滑剂。特别是硬脂酸的镁盐、铅盐和锌盐。

[0028] 适合加入本发明组合物中的填料可选自常规的聚合物填料。通常该填料是惰性、无机材料,特别优选的填料是 / 或包含滑石、碳酸钙。在本发明的具体实施方案中,这种滑石可以是微粉化了的,例如平均粒径为约 20 μm , 而且还用例如硬脂酸盐涂渍。这种涂渍过的微粉化滑石粉可以从克洛克斯顿及盖瑞公司 (Croxtton and Gary) 购到,其牌号为 90T (克洛克斯顿及盖瑞公司的注册商标)。

[0029] 对该填料的另一选择为包含超吸收材料或由其组成的材料。在本发明的具体实施方案中,如以下实施例所述,一种填充的含 PVA 的组合物包括含有交联聚丙烯酸钠盐的超吸收材料 (可由阿洛伊德胶体产品公司 (Alloid colloids) 以牌号 SALISORB CL31 (注册商标) 提供)。然而,本发明的填充组合物可以包括基本上任一类的超吸收材料。加入这类超吸收材料能有特别的优点,即卫生制品例如尿布、卫生巾,即当今垃圾堆积场例如填埋坑的大部分成份现都可由可生物降解材料制成或包含相当比例的可生物降解材料。

[0030] 有许多吸水组合物都是已知的,并适合作为本发明实施方案中的填料。例如美国专利 US 3,954,721 和 3,983,095 公开了马来酸酐与至少一种乙烯基单体的共聚物纤维状衍生物的制备方法,该种纤维状共聚物通过与氨或与碱金属的氢氧化物反应而呈亲水性和可水溶胀性。美国专利 US 3,810,468 公开了轻度交联的烯炔-马来酸酐共聚物,该交联共聚物基本作为线形的共聚物制备,然后与二元醇或二元胺反应而引入交联。所得的轻度交联共聚物再用氨或碱金属的氢氧化物的水溶液或醇溶液进行处理。美国专利 US 3,980,663 描述了一种水溶胀吸收剂制品,该制品是用甘油二缩水甘油醚交联的羧酸聚电解质制备的。这些专利在此引入参考。

[0031] 欧洲公开申请 EP A 0268498 (在此引入参考) 叙述了一种吸水性组合物,其由包括羧基和羟基单体的水溶性烯键式不饱和单体的混合物,先聚合成基本线性的聚合物,再经内交联而制成的。

[0032] 该吸水性组合物的其它实例是由具有至少一个选自羧基及其衍生物的侧基的 α , β 不饱和单体和一种可共聚单体的共聚物制备的那些吸水性组合物。共聚物中最终存在的一部分侧基单元是游离酸,一部分是该酸的盐。这些共聚物能够或者内部交联,或用各种交联剂交联,制成水溶胀组合物。这种类型的水溶胀组合物可以在以下专利中找到:美国专利 US 4,616,063、4,705,773、4,731,067、4,743,244、4,788,237、4,813,945、4,880,868 和 4,892,533; 欧洲专利 EP 0272074 和 0 264 208 和欧洲公开申请 EP 0 436 514。这些专利

在此引入参考。

[0033] 羧酸基团的衍生物包括羧酸盐基、羧酸酰胺基、羧酸酰亚胺基、羧酸酐基和羧酸酯基的衍生物。

[0034] 吸水组合物的其它实例可以在以下专利中找到：US 4,798,861；WO 93/17066、93/255735、93/24684、93/12275；欧洲公开申请 EPA 0 401 044、0 269 393、0 326 382、0 227 305、0 101 253、0 213799、0 232 121、0 342 919、0 233 014、0 248 498 和 0 397 410；英国专利申请 GB 2082614、2022505、2270030、2269602 和 2126591；美国专利 US 4,418,163、4,418,163、3,989,586、4,332,917、4,338,417、4,420,588 和 4,155,957 和法国专利申请 FP 2525121。所有这些专利在此引入参考。

[0035] 本发明可挤出组合物基本上适合于制造用现有可挤出聚合物制成的各种制品，包括薄膜、瓶子以及任何其它制品。该组合物适合于制造细丝及纤维，用于纺粘、无纺和熔吹制品。该组合物也适合于制造如下这些制品：如农用 - 化学囊、覆盖膜、植物容器 (Plant Pots)、家用袋、尿布、饮料管、妇女护理用品、挂钩、大小便失禁垫片、囊、六瓶环 (six pack rings)、一次性服装、膨胀泡沫、手套、薄膜罐 (film canisters)、高尔夫球 T 型物 (golf tees)、猎枪弹夹 (shot gun cartridges)、便盆、瓶子、碗、cotton buds、医用窗帘、一次性无菌制品和包装材料。

[0036] PVA 组合物具有良好的阻隔气体和矿物燃料的性能，并且特别适合于制造气球和用于油等物质的一次性包装材料。

[0037] 具有下列成分的实施方案得到了良好的结果，按重量计为：

[0038] (a) 40 ~ 80% 的 PVA；

[0039] (b) 5 ~ 50% 的填料；

[0040] (c) 5 ~ 15% 的增塑剂，优选甘油；

[0041] (d) 0.5 ~ 2.5% 的润滑剂，优选一种脂肪酸酰胺作为内润滑剂，最优选硬脂酰胺。

[0042] 具有下列成分的本发明的实施方案得到了特别好的结果，按重量计为：

[0043] (a) 40 ~ 70% 的 PVA；

[0044] (b) 20 ~ 50% 的填料，优选一种微粉化的无机材料，例如滑石，优选硬脂酸盐涂渍；

[0045] (c) 8 ~ 15% 的增塑剂，优选甘油；

[0046] (d) 0.5 ~ 1.5% 的内润滑剂，优选脂肪酸酰胺，最优选硬脂酰胺；和

[0047] (e) 0.0001 ~ 0.1% 的外润滑剂，优选硬脂酸盐。

[0048] 该组合物可以包含残留的水分，其量足以使该组合物被粘合成为冷压片。

[0049] 包含下列成分的本发明组合物得到了更好的结果，按重量计为：

[0050] 50 ~ 60% 的 PVA；

[0051] 30 ~ 40% 硬脂酸涂渍的碳酸钙；

[0052] 8 ~ 15% 的甘油；

[0053] 0.5 ~ 1.5% 的硬脂酰胺；和

[0054] 0.0001 ~ 0.1% 的硬脂酸锌。

[0055] 本发明的第三方面，提供了一种可挤出的含 PVA 的组合物的制备方法，该方法包括将 PVA 与一种润滑剂的混合，所述润滑剂包括脂肪酸酰胺。该方法优选包括在足以将该

组合物经冷压粘合为片或丸粒的水分存在下,将 PVA 与脂肪酸酰胺进行混合。

[0056] 与 PVA 混合的润滑剂量通常由于其量超过一定百分比时,过量的润滑剂从混合物中分离出来而受到限制,通常润滑剂的混合量最多至 PVA 重量的 5%。这样该方法就便于以挤出进料制造该组合物的片或丸粒。该组合物的各种成分的混合是采用常规设备完成的,其实例之一为高速混料机。

[0057] 该方法可任选包括把少量水分加到待混合的组分中,例如把水滴入混合物中,优选重力将 PVA 和润滑剂加到高速混料机中。

[0058] 本发明的第四方面提供一种含 PVA 组合物的制备方法,该方法包括将 PVA 和填料进行混合,其中填料包括一种超吸收材料。优选混合是在足以使该组合物冷压粘合成为片或丸粒的水分存在下进行,该水分任选存在于该混合料的原材料中或通过如滴加方式加到该混合物中。

[0059] 本发明第五方面提供一种挤出含 PVA 的组合物使之成为含 PVA 的挤出产品的方法,该方法包括:

[0060] 将 PVA 与选自润滑剂及填料中至少一种的组分进行混合;

[0061] 将所得混合物冷压成丸粒或片;

[0062] 其中丸粒或片包括用于生产含 PVA 挤出产品的聚合物进料。

[0063] 优选在足以使混合物经冷压粘合的水分存在下,将 PVA 与一种或多种润滑剂或填料组分进行混合。该方法优点在于基本不熔化 PVA 的情况下,就可获得挤出步骤中用的含 PVA 的进料。这种方法提高了后续挤出过程中 PVA 的稳定性。至今如在本发明中所认可那样,挤出步骤之前,凡是 PVA 已被加热,即在各加工阶段中使 PVA 全部或部分熔化,对含 PVA 的进料进行挤出的尝试大都失败。本发明则避免了引入这种将 PVA 的组合物经历加热的缺陷。

[0064] 本发明第六方面提供一种含 PVA 组合物的挤出方法,其包括将 PVA 与选自润滑剂及填料中至少一种任选组分进行混合,制成用于挤出的进料,该进料宜呈粉状,丸粒状或片状,并将该进料挤出为成品,其中该进料是在基本上不熔化 PVA 的情况下制备的。

[0065] 本发明的第七方面提供一种挤出含热敏聚合物的聚合组合物的方法,其包括把热敏聚合物与选自填料及润滑剂的一种或多种任选组分进行混合,制成用于挤出加工的进料,该进料宜呈粉状、丸粒状或片状,并将该进料挤出成为挤出成品,其中该进料是在基本上不熔化该热敏聚合物的情况下制备的。

[0066] 本发明第一和第二方面的任选和优选特征相似于本发明第三至第七方面的任选和优选特征。

[0067] 现通过以下非限制性实施例来说明本发明。

[0068] 实施例 1

[0069] 在高速混料机内,按重量计制备一种约 60%的全水解 PVA、30%的碳酸钙、10%的甘油、0.01%的硬脂酸锌和 1%的硬脂酸酰胺的混合物,该混合物呈白/奶油色,具有下列性能:

[0070] 密度 1.65g/cm²

[0071] 熔体密度 1.46g/cm³ 在 200°C (按 ISO 1183)

[0072] MFR 357(10 分钟 /200°C /21.6 千克,按 ISO 113)

- [0073] 熔融温度 200℃
 [0074] 加工温度 190-200℃
 [0075] 滞留时间 最多至 15 分钟
 [0076] 干燥时间 80℃ 4 个小时
 [0077] 实施例 2

[0078] 用和实施例 1 相似的方法,按重量计制备一种约 60%的部分水解的 PVA、30%的碳酸钙、10%的甘油、0.01%的硬脂酸锌和 1%的硬脂酸酰胺的混合料。该混合料具有下列性能:

- [0079] 密度 1.65g/cm²
 [0080] 熔体密度 1.38-1.40g/cm³ 在 190℃ (按 ISO 1183)
 [0081] MFR 22(10 分钟 /190℃ /5 千克,按 ISO 113)
 [0082] 表观熔体粘度 236/49(Pa. s 1,000s/10,000s)
 [0083] 熔融温度 200℃
 [0084] 加工温度 190-200℃
 [0085] 滞留时间 最多至 15 分钟
 [0086] 干燥时间 80℃,4 个小时
 [0087] 实施例 3

[0088] 使用由 Brabender、Killion、Windsor、Hesas、Battenfield、Fiseher、Demag 和 Arburg 制造的注模机试验实施例 1 和 2 的含 PVA 组合物的可挤出性。挤出加工使用单全程等螺矩螺杆进行。机筒温度分布为 180-200℃ (熔体 190-210℃),螺杆转速通常在 20-120rpm 范围变化。停机操作如下:螺杆停止转动的情况下,最多保温至 15 分钟,经 3 小时使温度降到 100℃,接着关闭电源,使机器完全停止转动。

[0089] 一种组合物是否具有可挤出性能(指使用常规挤出机),对于本领域熟练技术人员通常是很清楚的。但即使需要试验,建议使用一种或两种以上厂家生产的全程等螺矩单螺杆挤出机在上述转速和温度范围进行挤出试验,确定组合物的可挤出性。如果该组合物至少在两种上述的具有常规参数调节器的挤出机上挤出是可靠的,那么该组合物就被认为是可挤出的;如果存在相容性问题,并且挤出仅在非常特定的条件下或在特殊设备上才有可能,那么该组合物被认为是不可挤出的。

[0090] 实施例 1 和 2 的两种组合物都可满意地挤出为多种尺寸和颜色的薄膜、管材、吹塑容器以及注模制品。

[0091] 实施例 4-9

[0092] 含有 PVA 的组合物作为以下组分以下述用量的混合料制备:

[0093]

实施例						
	4	5	6	7	8	9
组分						
PVA 全水解	-	-	-	50	60	55
PVA 部分水解	50	60	55	-	-	-
碳酸钙 (涂渍后)	40	30	30	40	30	30
甘油	9	9	14	9	9	14
硬脂酸酰胺	1	1	1	1	1	1
硬脂酸锌	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0094] 实施例 10

[0095] 一种进一步填充的含 PVA 的组合物作为下列成份的混合料制备,按重量计约 60% 部分水解的 PVA、30% 交联的聚丙烯酸钠 (一种超吸收剂)、9% 甘油、1% 硬脂酸酰胺和 0.01% 硬脂酸锌。

[0096] 至于所涉及的挤出设备,采用镀铬螺杆,对熔体流路采用镀铬表面和使熔体呈流线型的平缓扩口管 (gradual tapers) 是有利的。

[0097] 这样本发明提供了用于制造可生物降解制品的含 PVA 的组合物。本发明扩充了各个公开的所有各特征的结合。尤其是任何设备、产品或方法方面的任选或优选特征与其它方面的特征可结合在一起。