(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 163869 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0949/85 (51) Int.Cl.5 B 29 C 47/12

(22) Indleveringsdag: 28 feb 1985

(24) Løbedag: 27 jun 1984

(41) Alm. tilgængelig: 28 feb 1985

(44) Fremlagt: 13 apr 1992

(86) International ansøgning nr.: PCT/US84/00976

(86) International indleveringsdag: 27 jun 1984

(85) Videreførelsesdag: 28 feb 1985

(30) Prioritet: 28 jun 1983 US 508667 28 jun 1983 US 508668

(71) Ansøger: *UNION CARBIDE CORPORATION; Old Ridgebury Road; Danbury; Connecticut 06817, US

(72) Opfinder: Arakalgud Venkatapathia *Ramamurthy; US

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

# (54) Fremgangsmåde til i alt væsentligt at eliminere overfladesmeltefraktur ved ekstrudering af ethylenpolymere

(56) Fremdragne publikationer

———

(57) Sammendrag:

949-85

Ved en fremgangsmåde til i det væsentlige at eliminere overfladesmeltefraktur under ekstrudering af en ethylenpolymer har dysefeltet en overflade fremstillet ud fra et materiale, der forøger adhæsion mellem dysefeltoverfladen og polymeren.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til i alt væsentligt at eliminere overfladesmeltefraktur under ekstrudering af en ethylenhomopolymer eller -copolymer under gængse ekstruderingsbetingelser, hvor der ved anvendelse af en dysezone med en gængs overflade af forniklet eller forchromet stål optræder en betydelig overfladesmeltefraktur i ekstrudatet.

Mere specifikt finder fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendelse ved ekstrudering af en smeltet, lineær ethylencopolymer med en snæver molekylvægtfordeling.

De fleste polyethylener med lav massefylde, der findes på markedet, polymeriseres i tykvæggede autoklaver eller rørformede reaktorer ved tryk helt op til 3500 kg/cm$^2$ og temperaturer op til 300°C. Højtrykspolyethylen med lav massefylde har en stærkt kompleks molekylstruktur. Permutationer i opbygningen af dets simple byggeblokke er næsten uendelige. Højtryksharpikser er karakteriseret ved en forgrenet molekylearkitektur med indviklede, lange kæder. Disse langkædede forgreninger har en kraftig virkning på harpiksernes smelterheologi. Højtrykspolyethylenharpikser med lav massefylde har også et spektrum af kortkædede forgreninger, i reglen med en længde på 1-6 carbonatomer, der kontrollerer harpikskrystallinitet (massefylde). Hyppighedsfordelingen af disse kortkædede forgreninger er således, at de fleste kæder gennemsnitligt har samme gennemsnitlige antal forgreninger. Fordelingen af de kortkædede forgreninger, der er karakteristisk for højtrykspolyethylen med lav massefylde, kan betragtes som snæver.

Polyethylen med lav massefylde har mange egenskaber. Det er fleksibelt og har en god afbalancering af mekaniske egenskaber, såsom trækbrudstyrke, modstandsevne mod slag, brudstyrke og rivestyrke. Desuden bibeholder det sin styrke helt ned til forholdsvis lave temperaturer. Visse harpikser bliver dog skøre ved temperaturer på -70°C. Polyethylen med lav massefylde har god kemisk modstandsevne og er forholdsvis inaktivt over for syrer, alkalier og uorganiske opløsnings-

midler. Det er imidlertid følsomt over for carbonhydrider, halogenerede carbonhydrider og over for olier og fedtstoffer. Polyethylen med lav densitet har udmærket dielektrisk styrke.

Mere end 50% af alt polyethylen med lav massefylde oparbejdes til folier. Denne folie anvendes i første række til emballeringsformål, såsom til emballeringsformål, såsom til kødprodukter, frysefødevarer, isposer, kogeposer, tekstil- og papirprodukter, reolarrangementer, foringer i industrien, forsendelsessække, lastepallestrækmateriale og krympeemballage. Der anvendes store mængder af bred, svær dækfolie inden for byggesektoren og i landbruget.

Polyethylenfolie med lav massefylde fremstilles for største delens vedkommende ved folieekstrudering med blæsning af rør. Folieprodukter, der fremstilles ved denne fremgangsmåde, ligger i størrelse fra rør, der er ca. 5 cm eller mindre i diameter, og som anvendes som hylstre eller poser, op til enorme bobler, der giver en flade på op til ca. 6 m i bredden, og som, når den klippes op langs den ene kant og åbnes, måler op til ca. 12 m i bredden.

Polyethylen kan også fremstilles ved lave til middelstore tryk ved at homopolymerisere ethylen eller copolymerisere ethylen med forskellige $\alpha$-olefiner ved anvendelse af heterogene katalysatorer baseret på overgangsmetalforbindelser med variabel valens. Disse harpikser har i reglen kun ringe, om overhovedet nogen langkædeforgrening, og den eneste forgrening, som er værd at tale om, er kortkædeforgrening. Forgreningslængden kontrolleres af comonomertypen. Forgreningshyppigheden kontrolleres af koncentrationen af comonomer(e), der anvendes under copolymerisationen. Forgreningshyppighedsfordelingen påvirkes af arten af den overgangsmetalkatalysator, der anvendes under copolymerisationsprocessen. Kortkædeforgreningsfordelingen, der er karakteristisk for med overgangsmetal katalyseret polyethylen med lav massefylde, kan være meget bred.

Lineært polyethylen med lav massefylde kan også fremstilles ved kendte højtrykstekniker.

US patentskrift nr. 4.302.566 angår fremstilling af ethylencopolymere i reaktor med fluidiseret masse og angiver, at ethylencopolymere med en massefylde på 0,91-0,96 g/cm$^3$, et smelteflydeforhold på mere end eller lig med 22 til mindre end eller lig med 32 og et forholdsvis lavt residualkatalysatorindhold, kan fremstilles som granulat med forholdsvis høj produktivitet, hvis monomeren(e) copolymeriseres ved en gasfasemetode med en specifik, højaktiv, Mg-Ti-holdig komplekskatalysator, der blandes med et inaktivt bæreemateriale.

US patentskrift nr. 4.302.565 angår en imprægneret polymerisationskatalysator, en fremgangsmåde til fremstilling og anvendelse heraf til ethylencopolymerisation og angiver, at ethylencopolymere med en massefylde på 0,91-0,96 g/cm$^3$, et smelteflydeforhold på mere end eller lig med 22 til mindre end eller lig med 32 og et forholdsvis lavt residualkatalysatorindhold, kan fremstilles som granulat med forholdsvis høj produktivitet, hvis monomeren(e) copolymeriseres ved en gasfasemetode med en specifik, højaktiv, Mg-Ti-holdig komplekskatalysator, der er imprægneret ind i et porøst, inaktivt bæremateriale.

Smelteflydeforholdet er en anden metode til angivelse af en polymers molekylvægtfordeling. Som angivet i US patentskrift nr. 4.302.566 svarer et smelteflydeforhold (MFR) på 22-32 til nedennævnte interval for Mw/Mn fra 2,7 til 4,1, medens MFR-intervallet 25-30 svarer til Mw/Mn fra 2,8 til 3,6.

De polymere, der fremstilles, f.eks. ved fremgangsmåderne ifølge disse patentskrifter ved anvendelse af den Mg-Ti-holdige komplekse katalysator, har en snæver molekylvægtfordeling, Mw/Mn, større end eller lig med 2,7 eller mindre end eller lig med 4,1.

Polymermaterialers rheologi afhænger i stor udstrækning af molekylvægt og molekylvægtfordeling.

Ved folieekstrudering er to aspekter inden for rheologien vigtige: forskydning og forlængelse. Inde i en folie-

ekstruder og en ekstrusionsdyse udsættes en polymersmelte for kraftig forskydningsdeformering. Efterhånden som ekstrusionssnekken pumper smelten til og igennem foliedysen, udsættes smelten for et bredt interval af forskydningsforhold. De fleste folieekstruderingsmetoder menes at udsætte smelten for en forskydning i størrelsesområdet 100-5000 sek.$^{-1}$. Polymere smelter vides at udvise, hvad der almindeligvis benævnes forskydningsfortyndingsadfærd, dvs. ikke-Newtonsk strømningsadfærd. Efterhånden som forskydningshastigheden forøges, aftager viskositeten (forholdet mellem forskydningsspænding, $\tau$, og forskydningshastighed, $\lambda$). Omfanget af viskositetsnedgangen afhænger af molekylvægten, dens fordeling og den molekylære konfiguration, dvs. det polymere materiales langkædeforgrening. Kortkædeforgrening har kun ringe virkning på forskydningsviskositeten. Almindeligvis har højtrykspolyethylener med lav massefylde en bred molekylvægtfordeling og udviser forøget forskydningsfortyndingsadfærd i det forskydningshastighedsinterval, der er gængs ved folieekstrudering. Harpikserne med snæver molekylvægtfordeling, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, udviser reduceret forskydningsfortyndingsadfærd ved forskydningshastigheder af ekstruderingsstørrelse. Følgerne af disse forskelle er, at harpikserne med snæver fordeling, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kræver mere effekt og udvikler højere tryk under ekstrudering end højtrykspolyethylenharpikser med lav massefylde og bred molekylvægtfordeling og med ækvivalent gennemsnitsmolekylvægt.

Polymermaterialers rheologi undersøges i reglen ved forskydningsdeformering. Ved simpel forskydning er hastighedsgradienten i den deformerende harpiks vinkelret på strømningsretningen. Deformeringsmåden er en hensigtsmæssig forsøgsmetode, men giver ikke væsentlige oplysninger til forståelse af materialereaktionen ved foliefremstillingsmetoder. Eftersom man kan definere forskydningsviskositet udtrykt som forskydningsspænding og forskydningshastighed, dvs.:

$\eta$forskydning = $\tau_{12}/\lambda$

hvor

$\eta$forskydning = forskydningsviskositet (poise),

$\tau_{12}$ = forskydningsspænding (dyn/cm$^2$) og

$\lambda$ = forskydningshastighed (sek.$^{-1}$),

kan ekstensionsviskositeten defineres udtrykt som normal spænding og belastningshastighed, dvs.:

$\eta$ekst. = $\pi/\epsilon$,

hvor

$\eta$ekst. = ekstensionsviskositet (poise),

$\pi$ = normal spænding (dyn/cm$^2$) og

$\epsilon$ = belastningshastighed (sek.$^{-1}$).

Under ekstrudering af en ethylenpolymer med høj molekylvægt, især sådanne med en snæver molekylvægtdeling, gennem dyser forekommer der lige som med andre sådanne polymere materialer smeltefraktur, når ekstruderingshastigheden overstiger en vis kritisk værdi.

"Smeltefraktur" er et alment udtryk, der anvendes inden for polymerforarbejdningsindustrien til at beskrive en række forskellige uregelmæssigheder i ekstrudatet under ekstrudering af smeltede polymere gennem dyser. Forekomsten af smeltefraktur hæmmer alvorligt den hastighed, hvormed acceptable produkter kan fabrikeres industrielt. Den første systematiske undersøgelse af smeltefraktur blev foretaget af H.K. Nason, "A High Temperature-High Pressure Rheometer for Plastics", J. Applied Physics, 16, 338 (1945), og siden har forskellige forskere undersøgt problemet i et forsøg på at forstå de(n) til grund for dets forekomst liggende mekanisme(r). En kritisk oversigt over litteraturen vedrørende smeltefraktur er præsenteret af C.J.S. Petrie og M.M. Denn (American Institute of Chemical Engineers Journal, bd. 22, side 209-236, 1976), der anfører, at den daværende forståelse af de(n) mekanisme(r), der fører til smeltefraktur i smeltede polymere, langt fra er komplet.

Smeltefrakturkarakteristika for en smeltet polymer bestemmes i reglen ved anvendelse af et gængs kapillarrheo-

meter, såsom af den type, der forhandles af Instron Corporation, Canton, Mass. Ved forsøget fyldes en tromle med fast polymer, som smeltes i tromlen ved påføring af varme, hvorefter den smeltede polymer ved en givet temperatur tvinges gennem en kapillardyse med kendte dimensioner, og forholdet mellem strømningshastighed og trykfald i kapillardysen bestemmes, hvorefter ekstrudatets overfladedata undersøges ved en givet strømningshastighed eller et givet tryk. Der kan anvendes to metoder til at tvinge den smeltede polymer gennem kapillardysen: kontrolleret tryk i tromlen enten ved dødvægtbelastning (smelteindeksmålertype) eller gastryk (kræver måling af strømningshastighed) og kontrolleret volumenfortrængning med et stempel i tromlen (kræver måling af tryk i tromlen).

Når man kender det krævede tromletryk (P) for en givet strømningshastighed (Q), beregnes en tilsyneladende forskydningsspænding og en tilsyneladende forskydningshastighed ved en givet temperatur for en givet polymer ved anvendelse af de nedenfor anførte ligninger:

$$\text{Tilsyneladende forskydningsspænding} = \frac{D\Delta P}{4L}$$

$$\text{Tilsyneladende forskydningshastighed} = \frac{32Q}{\pi D^3}$$

hvor $\Delta P$ er trykfaldet gennem dysen,

$Q$ er den volumetriske strømningshastighed gennem dysen,

$D$ er kapillarets diameter, og

$L$ er kapillarets længde.

De tilsyneladende værdier afsættes i reglen med logaritmiske koordinater sammen med de iagttagne karakteristika for ekstrudatoverfladen.

Der findes flere antagelser i de ovennævnte beregninger. Disse er:

1. Strømningen i kapillaret er stabil, laminar og fuldt udviklet.
2. Der findes ingen friktionstab i tromlen.
3. Væskeadfærden er Newtonsk.
4. Væskeadfærden er tidsuafhængig.
5. Viskositet er uafhængig af tryk.
6. Isotermisk strømning.
7. Intet slip ved kapillarvæggen.

Det beregnede, tilsyneladende værdier for forskydningsspænding og forskydningshastighed kræver således korrektioner for at nå frem til de virkelige værdier. Metoderne til disse korrektioner er detaljeret beskrevet i standardmonografier om emnet (f.eks. J.R. van Wazer m.fl., "Viscosity and Flow Measurement", Interscience, 1966). Imidlertid tager den overvejende del af rapporterne om smeltede polymeres viskositetskarakteristika kun hensyn til korrektioner for afvigelser fra fuldt udviklet strømning og Newtonsk adfærd. De andre antagelser enten ignoreres eller anses for negligerbare ved ingeniørmæssige beregninger.

Ekstrudatoverfladens karakteristika viser i reglen, at det afgående ekstrudat er glat og blankt ved lave forskydningspåvirkninger. Ved en kritisk spændingsværdi udviser ekstrudatet tab med hensyn til overfladeblankhed. Dette skyldes ruhed i fin målestok på ekstrudatoverfladen, der kan ses under mikroskop ved moderat forstørrelse (20-40 gange). Denne tilstand repræsenterer begyndende overfladeuregelmæssigheder, og de fleste forskere mener, at denne optræder ved en kritisk lineær hastighed gennem dysen. Ved ekstruderingshastigheder over den kritiske værdi kan der identificeres to hovedtyper af ekstrudatregelmæssigheder i de fleste polymersmelter: overfladeuregelmæssigheder og grove uregelmæssigheder. Overfladeuregelmæssigheder (herefter kaldet overfladesmeltefraktur) forekommer under tilsyneladende stabile strømningsbetingelser inden for et interval af strømningshastighed afhængigt af polymerens molekylære karakteristika. Disse uregelmæssigheder er karakteristiske

ved forhøjninger med ringe afstand langs omkredsen af ekstrudatet. I en mere alvorlig form ligner det, hvad der er almindeligt kendt som "hajskind". Overfladesmeltefrakturen er, som navnet antyder, begrænset til ekstrudatets overflade alene, og ekstrudatets kerne synes ikke at udvise uregelmæssighed. Overfladesmeltefraktur findes i større eller mindre grad i de fleste termoplastiske stoffer, herunder gængs polyethylen med lav massefylde (HP-LDPE) og polyvinylchlorid (PVC). Overfladesmeltefraktur har kun været genstand for ringe opmærksomhed i litteraturen sammenlignet med de alvorligere, grove uregelmæssigheder, der forekommer ved høje ekstruderingshastigheder. Den litteratur, der findes om overfladesmeltefraktur, viser følgende:

(a) Indtræden af overfladesmeltefraktur er uafhængig af dysedimensionen (diameter, L/D og indgangens tilspidsningsvinkel) og af dysens konstruktionsmaterialer.

(b) Indtræden af smeltefraktur forsinkes betydeligt ved at forøge smeltens temperatur.

(c) Polymere med lineær struktur (f.eks. polyethylen med høj massefylde) udviser forøget tendens til overfladesmeltefraktur sammenlignet med dem med forgrenet struktur.

(d) Polymere med snæver molekylvægtfordeling udviser alvorligere overfladesmeltefraktur end dem med bred fordeling.

Der er bred enighed blandt forskellige forskere om, at overfladesmeltefraktur skyldes virkninger ved dyseafgangen, hvor den viskoelastiske smelte udsættes for store lokale spændinger, når den forlader dysen, hvilket resulterer i cyclisk opbygning og udløsning af overfladetrækkræfter. Som følge heraf sker der differentieret tilbagespring mellem ekstrudatets hud og kerne.

Efterhånden som ekstruderingshastigheden forøges yderligere, udviser det afgående ekstrudat grove uregelmæssigheder (herefter omtalt som grov smeltefraktur), som ikke længere er begrænset til ekstrudaternes overflade. Dette er en katastrofal defekt i ekstrudaterne og har været genstand

for betydelig opmærksomhed i litteraturen. Udtrykket "smeltefraktur", lanceret af J.P. Tordella, "Unstable Flow of Molten Polymers", i Rheology, udg. F.R. Eirich, bind V, Academic Press, New York (1969), skulle oprindelig beskrive de grove uregelmæssigheder, der forekommer ved høje ekstruderingshastigheder. I modsætning til overfladesmeltefrakturen forekommer grov smeltefraktur under ustabile betingelser med spiraldannende strømningsustabilitet ved dyseindgangen, og svingninger i tryk og strømningshastighed dominerer. Indtræden af grov smeltefraktur sker ved tilnærmelsesvis konstant forskydningsspænding ($10^5$-$10^6$ Newton/$m^2$). Afhængigt af polymerens molekylære karakteristika udviser det afgående ekstrudat en række forvridninger, lige fra dem, der udviser en vis periodicitet (skiftevis glat og ujævn, bølget, i bambusmønster, snekkegevind etc.), til tilfældige forvridninger uden nogen regelmæssighed. Den omfattende litteratur vedrørende grov smeltefraktur viser følgende:

(a) Indtræden af grov smeltefraktur sker ved en kritisk forskydningsspænding og er relativt uafhængig af dysens længde, dysediameter og temperatur.

(b) Den kritiske spænding for grov smeltefraktur er uafhængig af molekylvægtsfordelingen, men den kritiske forskydningshastighed forøges med fordelingsbredden.

(c) Dysetilgangen kan have betydelig virkning på den kritiske forskydningshastighed, hvor grov smeltefraktur indtræder.

(d) Den kritiske forskydningshastighed forøges med forøget L/D-forhold i dysen og forøget smeltetemperatur.

Der er blevet foreslået flere mekanismer for forekomsten af grov smeltefraktur, og der er ikke nogen bred enighed hverken med hensyn til mekanismen eller begyndelsesstedet for denne defekt. Det har været foreslået, at grov smeltefraktur skyldes virkninger ved enten dysetilgang eller i dysezonen. De foreslåede mekanismer omfatter: iturivning af smelte i dysetilgangsregionen, fordi smeltestyrke overstiges, og formering inde i dysen af de herved fremkomne,

spiraldannende ustabiliteter ved tilgangen, inertivirkninger, såsom turbulens af Reynolds-typen; glidning/fastsidning i dysezoneområdet og rheologiske virkninger, såsom trykfremkaldt krystallisation og molekylær orientering ved tilgangen.

Den indflydelse, som kapillardysens konstruktionsmaterialer har på den kritiske spænding for grov smeltefraktur, er blevet undersøgt af Tordella (Journal of Applied Polymer Science, bd. 7, side 215-229, 1963) og af Metzger og Hamilton (Society of Plastics Engineers Transactions, bd. 4, side 107-112, 1964) med polyethylenharpikser med høj massefylde. Disse forskere har fundet, at den kritiske spænding for grov smeltefraktur er uafhængig af dysens konstruktionsmaterialer, som har omfattet rustfrit stål (både poleret og meget ujævnt), glas, grafit, bronze, sintret bronze og teflon.

Som konklusion anfører den tilgængelige litteratur, at mekanismen ved overfladesmeltefraktur er helt forskellig fra den, der gælder for grov smeltefraktur, og at disse frakturformer initieres i forskellige regioner i dysen. Overfladesmeltefraktur menes at være en virkning, der opstår ved dyseafgangen, medens den grove smeltefraktur sker enten i dysezonen eller ved dysetilgangen. Man er enige om, at overfladesmeltefraktur i reglen er en følge af høje lokale spændinger ved dyseafgangen, og der findes ingen bred enighed om mekanismen for grov smeltefraktur.

Lineære polyethylenharpikser med lav massefylde (LLDPE) har hovedsageligt en lineær molekylstruktur med meget snæver molekylvægtfordeling (MWD) i modsætning til de gængse højtrykspolyethylenharpikser med lav massefylde (HP-LDPE), som har langkædet, forgrenet struktur og meget bredere MWD. Til anvendelsesformål som folier overgår produkter fremstillet ud fra LLDPE-harpikser bemærkelsesværdigt produkter af HP-LDPE-harpikser på grund af forskellene i den molekylære opbygning. Imidlertid er ekstruderingsoparbejdning af LLDPE med gængse foliedyser, der er optimale til HP-LDPE, begrænset på grund af forekomst af alvorlig "smeltefraktur"

ved de gængse, industrielle hastigheder.

LLDPE-harpiksers strømningsadfærd ligner kvalitativt den, som mange lineære polymere med snæver MWD har (jfr. fig. 5 på tegningen). Fig. 5 viser typiske data, der er opnået ved anvendelse af et gængs kapillarrheometer for en LLDPE-harpiks af foliekvalitet sammen med de iagttagne ekstrudatoverflade-karakteristika. Harpiksen ekstruderes ved en temperatur på 220°C gennem en kapillardyse, fremstillet af carbonstål, med en åbningsdiameter på 1 mm og en længde på 20 mm (L/D = 20). Kapillarrheometeret arbejder efter metoden med kontrolleret volumenfortrængning. I fig. 5 er vist forholdet mellem den tilsyneladende forskydningsspænding og den tilsyneladende forskydningshastighed eller strømningskurven beregnet ved hjælp af en standardmetode.

Fig. 5 viser også de vigtigste karakteristika for LLDPE-harpikser. Under en forskydningsspænding (her menes tilsyneladende værdier, medmindre andet er bemærket) på 1,27-1,41 kg/cm$^2$, har strømningskurven en konstant hældning på 0,66, og de afgående ekstrudater er glatte og blanke. Ved en forskydningsspænding på ca. 1,41 kg/cm$^2$ (forskydningshastighed: ca. 70 liter/sek.) udviser ekstrudatet tab af overfladeblankhed, som under mikroskop viser sig at skyldes ujævnhed i fin målestok på overfladen. Dette repræsenterer indtræden af overfladesmeltefraktur. Man skal imidlertid lægge mærke til, at strømningskurven omkring betingelsen for indtræden af overfladesmeltefraktur udviser en lille diskontinuitet i form af en ændring i hældningen. Ved forskydningsspændingsintervallet på 1,41-4,57 kg/cm$^2$ har strømningskurven en hældning på ca. 0,46, og ekstrudatet udviser tiltagende alvorlig overfladesmeltefraktur, der til sidst ligner kraftig "hajskinds"-overflade. Inden for dette interval er strømningen stabil uden nogen tilsyneladende svingninger, hverken i det målte tryk eller strømningshastigheden. Ved en forskydningsspænding på 4,22-4,57 kg/cm$^2$ bliver strømningen ustabil, da både trykket og strømningshastigheden svinger mellem to ekstremer, og de afgående ekstrudater

udviser tilsvarende relativt glatte og ujævne overflader. Dette repræsenterer betingelserne for indtræden af grov smeltefraktur i harpiksen. Man skal her bemærke, at den konstante forskydningsspænding på ca. 4,57 kg/cm$^2$, der er vist i fig. 5, er baseret på en gennemsnitsværdi for det svingende tryk ved en givet stempelhastighed udelukkende af illustrationshensyn, og den må ikke fortolkes som en målt, konstant værdi. På grund af den ustadige natur af strømningen gennem kapillaret, bliver hele metoden til bestemmelse af strømningskurven ugyldig. De data, der anføres i fig. 5, viser imidlertid, at strømningskurven udviser en anden diskontinuitet ved indtræden af grov smeltefraktur. Når forskydningspåvirkningen forøges yderligere, bliver ekstrudatet helt forvredet og udviser ingen regelmæssighed.

Ovennævnte iagttagelser har vist sig at være gældende i almindelighed for andre LLDPE-harpikser. Især har indtræden af overfladesmeltefraktur vist sig at ske ved en rimelig konstant værdi for forskydningsspændingen frem for ved en konstant, lineær hastighed gennem dysen, som det anføres i litteraturen. Den faktiske værdi for den kritiske spænding kan imidlertid variere lidt afhængigt af molekylvægtfordelingen (MWD) og de anvendte comonomere. Endvidere er den første diskontinuitet i strømningskurven reproducerbar og har vist sig rimeligt at repræsentere betingelserne for indtræden af overfladesmeltefraktur. For en bestemt harpiks synes den kritiske spænding at være forholdsvis uafhængig af (a) smeltetemperatur, (b) dyseåbningens diameter, (c) dysens L/D-forhold og (d) tilspidsningsvinklen ved tilgangen. Overfladesmeltefraktur forekommer inden for et bredt interval af forskydningsspænding med LLDPE-harpikser. Under industrielle foliefremstillingsbetingelser med gængse dyser opstår overfladesmeltefraktur overvejende med LLDPE-harpikser.

En hvilken som helst mekanisme for overfladesmeltefraktur i LLDPE-harpikser skal på tilfredsstillende måde forklare forekomsten af den første diskontinuitet. Mekanismen, der er baseret på virkninger ved dyseafgangen, og som

er foreslået i litteraturen ved indtræden af overfladesmeltefraktur, gør ikke på tilfredsstillende måde rede for den første diskontinuitet i strømningskurven for lineære polymere med snæver MWD, såsom LLDPE-harpikser.

Når man søger efter en forklaring på forekomsten af den første diskontinuitet i strømningskurven og måske en alternativ mekanisme for indtræden af overfladesmeltefraktur, er det nødvendigt at gennemgå det grundlag, hvorpå strømningskurven normalt bestemmes. En af nøgleantagelserne, der uvægerligt er forbundet med en analyse af kapillarmålinger, er betingelsen, at der ikke forekommer glidning ved dysevæggen. Hidtil har forskere, der beskæftiger sig med lineære, højviskose polymere med snæver MWD, ikke erkendt vigtigheden af denne antagelse, især under forekomsten af overfladesmeltefraktur ved tilsyneladende stabile strømningsbetingelser. Målinger kan foretages med et kapillarrheometer, og der findes metoder til at bestemme gyldigheden af denne antagelse, jfr. f.eks. F.N. Cogswell, "Polymer Melt Rheology - A Guide to Industrial Practice", Halstead Press, 1981, side 136. Dette indebærer standardmålinger ved en givet temperatur med en række kapillardyser med konstant L/D, men forskellige kapillardiametre, og en afbildning af tilsyneladende forskydningshastighed som funktion af den reciprokke værdi af kapillarradius (1/R) med tilsyneladende forskydningsspænding som en parameter. Når der ikke findes glidning ved væggen, vil den tilsyneladende forskydningshastighed ved en givet forskydningsspænding være en lineær funktion af 1/R med en hældning svarende til fire gange glidningshastigheden.

De data, der fås for en LLDPE-harpiks af foliekvalitet ved en temperatur på 220°C med en række kapillardyser (diametre i intervallet 0,508-2,058 mm) med konstant L/D (20), er vist i fig. 6. Her vises, at den målte, tilsyneladende forskydningshastighed ved en forskydningsspænding på under 1,41 kg/cm$^2$ faktisk er uafhængig af kapillarradius, hvilket indicerer en tilstand uden glidning. Imidlertid er den målte,

tilsyneladende forskydningshastighed ved en påvirkning på 1,41 kg/cm$^2$, som ligger omkring den kritiske spænding for indtræden af overfladesmeltefraktur, en lineær funktion af 1/R med en glidningshastighed på 1,27 mm/sek. Ved højere spændinger forøges glidningshastigheden, og ekstrudaterne udviser en tiltagende kraftig overfladeujævnhed. Disse målinger viser således klart, at initieringen af glidning omkring den kritiske spænding er primært ansvarlig for den første diskontinuitet i strømningskurven. Den tiltagende glidningshastighed reducerer det tryk, der kræves ved højere strømningshastigheder, og følgelig udviser den målte strømningskurve yderligere forskydningsfortyndingsadfærd over den kritiske spænding.

Ovennævnte målinger fastslår for første gang nogensinde, at den smeltede polymers glidning ved væggen i dysezonen og indtræden af overfladesmeltefraktur indtræffer samtidigt omkring den samme kritiske forskydningsspænding. Dette er ikke noget rent sammentræf. Det antyder derimod en mekanisme for indtræden af overfladesmeltefraktur, som på tilfredsstillende måde redegør for forekomsten af den første diskontinuitet i strømningskurven.

I modsætning til den almindeligt antagne mekanisme, der involverer virkninger ved dyseafgangen, forekommer overfladesmeltefraktur som følge af initiering af glidning i dysezonen. Den strømmende polymers glidning skyldes nedbrydning af adhæsionen ved grænsefladen under strømningsbetingelser og indtræder ved en kritisk spænding. Adhæsion er et overfladefænomen og er stærkt afhængig af overfladernes natur og af, hvor intim berøringen er mellem de pågældende overflader. Ringe adhæsion med gængse materialer til konstruktion af dysezoneoverflader er primært ansvarlig for initiering af glidning og den deraf opståede overfladesmeltefraktur. Overfladesmeltefraktur kan så godt som elimineres under industrielle fremstillingsbetingelser ved rigtigt valg af materialer til dysezoneoverfladerne, således at de udviser bedre adhæsion over for den strømmende polymer.

Det har vist sig, at standardkapillarrheometerundersøgelser, med kapillærer af forskellige konstruktionsmaterialer, ikke er egnede til at bestemme, om et metal er egnet til anvendelse i dysezoneregionen i industrielle dyser. En polymers overfladesmeltefrakturadfærd i en kapillardyse af et givet metal kan være fuldstændig forskellig fra den, som f.eks. en dyse til blæst folie udviser med dysezoneoverflader af samme metal. Under foliefremstillingsbetingelser har nogle metaloverflader til dysezoneregionen vist sig at udvise en forbigående tilstand med en såkaldt "induktions"periode, hvorunder den intime kontakt mellem den strømmende polymer og metaloverfladen bringes i stand, hvilket således fremmer adhæsion ved grænsefladen med deraf følgende, faktisk eliminering af overfladesmeltefraktur. Kapillardyser af de samme metaller viser på den anden side, at konstruktionsmaterialerne kun har ringe eller ingen indflydelse på overfladesmeltefrakturadfærden. Det er således et åbent og alvorligt spørgsmål, om kapillarmålinger, især til bestemmelse af konstruktionsmaterialers indflydelse på overfladesmeltefraktur i smeltede polymere under industrielle fremstillingsbetingelser, er relevante. Tidligere forskere, som har rapporteret, at konstruktionsmaterialer ikke giver variationer i lineære polymeres smeltefrakturopførsel, såsom polyethylenharpiksers med høj massefylde, har ikke erkendt dette aspekt. Om en givet metaloverflade er egnet til dysezoneregionen, skal derfor bestemmes under de faktiske fremstillingsbetingelser frem for med et kapillarrheometer.

Der findes flere forskellige metoder til eliminering af overfladesmeltefraktur under industrielle foliefremstillingsbetingelser. Disse tilsigter en nedsættelse af forskydningsspændinger i dysen og omfatter forøgelse af smeltetemperaturen, modificering af dysegeometrien og anvendelse af glidningsadditiver i harpiksen for at nedsætte friktionen ved væggen. En forøgelse af smeltetemperatur er ikke industrielt anvendelig, eftersom den sænker hastigheden for foliedannelse på grund af bobleustabilitet og begrænsning

af varmeoverførslen. En anden metode til at undgå hajskind findes beskrevet i US patentskrift nr. 3.920.782. Ved denne fremgangsmåde kontrolleres eller elimineres overfladesmeltefraktur, der dannes under ekstrudering af polymere materialer, ved at køle et yderlag i materialet, således at det afgår fra dysen med nedsat temperatur, medens hovedmassen af smelten holdes på den optimale arbejdstemperatur. Denne fremgangsmåde er imidlertid vanskelig at anvende og kontrollere.

Fremgangsmåden ifølge US patentskrift nr. 3.920.782 er tilsyneladende baseret på den konklusion, at indtræden af overfladesmeltefraktur under de beskrevne arbejdsbetingelser med de nævnte harpikser grundlæggende er en funktion af en overskriden af en kritisk, lineær hastighed af harpikserne gennem dyserne ved arbejdstemperaturen. Ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er indtræden af overfladesmeltefraktur imidlertid erkendt at være en funktion af i første række en overskriden af en kritisk forskydningsspænding.

US patentskrift nr. 3.382.535 omhandler et middel til at konstruere dyser, der skal anvendes til ekstruderingsovertrækning med høj hastighed af tråd og kabler med plastmaterialer, såsom polypropylen, polyethylen med høj og lav massefylde sammen med copolymere deraf, der er reaktive eller følsomme overfor ekstruderingsdysens tilspidsningsvinkler. Dyserne ifølge dette patentskrift er konstrueret således, at man i det ekstruderede plasttrådovertræk undgår den grove smeltefraktur, som optræder ved betydeligt højere spændinger end dem, ved hvilke overfladesmeltefraktur opstår under foliedannelse.

US patentskrift nr. 3.382.535 angår konstruktionen af tilspidsningsvinklen i dysetilgangen på en sådan måde, at der fås en kurvelineær dysekonfiguration (fig. 6 og 7 i det pågældende patentskrift), som konvergerer i harpiksens strømningsretning. Denne fremgangsmåde til i virkeligheden at nedsætte dysens tilspidsningsvinkel vil imidlertid resul-

tere i en stigning i den kritiske forskydningshastighed i harpiksen, der forarbejdes gennem dysen. Dette reducerer grove forvridninger som en funktion af alene tilgangsvinklen i og/eller til dysen.

Overfladesmeltefraktur er ufølsom over for tilspidsningsvinkler i dysetilgangen, og den foreliggende opfindelse angår i overensstemmelse hermed en sænkning af overfladesmeltefraktur som en funktion af konstruktionsmaterialerne i dysezoneregionen, herunder dyseafgangen, hvorved der kan opnås bemærkelsesværdigt højere forskydningshastigheder, uden at der opstår overfladesmeltefraktur under foliefremstilling.

US patentskrift nr. 3.879.507 omhandler et middel til at nedsætte smeltefraktur under ekstrudering af et opskummeligt materiale til en folie eller bane. Ved denne fremgangsmåde forøges længden af dysezonen, og/eller dyseåbningen tilspidses let, medens dyseåbningen, der tilsyneladende er forholdsvis snæver sammenlignet med kendt teknik (se spalte 4, linie 2-6) og af en størrelsesorden på 0,635 mm (spalte 5, linie 10), bibeholdes eller formindskes. Denne slags smeltefraktur fremkommer ved for tidlig bobledannelse på overfladen. Denne smeltefraktur er imidlertid helt forskellig fra den smeltefraktur, der opleves ved bearbejdning af LLDPE-harpikser til foliedannelse. Smeltefrakturen er med andre ord ikke et resultat af rheologiske egenskaber således som omtalt her. Dysemodifikationer bestemmes til nedsættelse af forskydningspåvirkningen i dysezoneregionen, således at den ligger under det kritiske påvirkningsniveau (ca. 1,41 $kg/cm^2$), ved enten at forstørre dyseåbningen (US patentskrifter nr. 4.243.619 og 4.282.177) eller opvarme dyselæben til temperaturer, der ligger betydeligt over smeltetemperaturen. En forstørrelse af dyseåbningen resulterer i tykke ekstrudater, der skal strækkes og afkøles ved folieblæsningsprocessen. Selv om LLDPE-harpikser har udmærkede strækningskarakteristika, forøger tykke ekstrudater den molekylære orientering i maskinretningen og resulterer i

retningsmæssig ubalance og nedsættelse af kritiske folieegenskaber, såsom rivestyrke. Ligeledes begrænser tykke ekstrudater effektiviteten af gængse boblekølingssystemer, hvilket resulterer i nedsatte hastigheder for stabil drift. Teknologien med bred åbning har andre ulemper. Den nødvendige spalteåbning er en funktion af ekstruderingshastighed, harpiksens smelteindeks og smeltetemperatur. Udformningen med den brede åbning er ikke egnet til oparbejdning af gængse polyethylenharpikser med lav massefylde (HP-LDPE). Således er det påkrævet, at ændringer i dyseåbningen er tilpasset den fleksibilitet, der forventes af fabrikanten med en bestemt produktionslinie.

Idéen med den opvarmede læbe tilsigter en sænkning af spændinger ved dyseafgangen og indebærer omfattende ændringer, der kræver effektiv isolering af de varme læber fra resten af dysen og fra luftringen.

US patentskrift nr. 3.125.547 omhandler et polyolefinmateriale og indebærer en tilsætning af en fluorcarbonpolymer for at give bedre ekstruderingskarakteristika og ekstrudater uden smeltefraktur ved høje ekstruderingshastigheder. Dette er baseret på den konklusion, at glidnings/fastsidnings--fænomenet ved høje ekstruderingshastigheder og det deraf fremkomne sildebensmønster på ekstrudatoverfladen skyldes dårlig smøring ved dyseåbningen. Anvendelsen af fluorcarbonpolymeren skal fremme smøring og nedsætte de involverede spændinger, således at der fås ekstrudater uden smeltefraktur. Den foreliggende opfindelse er derimod baseret på nøjagtigt den modsatte tankegang, nemlig at det er manglen på adhæsion frem for manglen på smøring ved polymer/metal-grænsefladen i dysezoneregionen, der er årsagen til både overflade- og grov smeltefraktur hos LLDPE-harpikser. Den foreliggende opfindelse tilsigter således en forbedring af adhæsionen ved grænsefladen ved et korrekt valg af konstruktionsmateriale i dysezoneregionen, herunder dyseafgangen, således at der opnås ekstrudater uden smeltefraktur. Udøvelsen af fremgangsmåden ifølge US patentskrift nr. 3.125.547

nedsætter drastisk spændingerne med dyser konstrueret ud fra gængse materialer, hvilket tilsyneladende peger på en modifikation af de rheologiske egenskaber hos polyolefinharpiksen på grund af tilstedeværelsen af fluorcarbonpolymeren. Ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, som indebærer et andet konstruktionsmateriale til dysezoneregionen, opnås ekstrudater uden smeltefraktur uden i nævneværdig grad at påvirke de spændinger, der er tale om, eller harpiksens rheologiske egenskaber.

US patentskrift nr. 4.342.848 omhandler anvendelse af polyvinyloctadecylether som behandlingsmodifikator, således at der opnås en glattere overflade på ekstrudaterne og bedre folieegenskaber hos polyethylenharpikser med høj massefylde. Dette additiv viser sig imidlertid at være uegnet til nedsættelse af smeltefraktur ved LLDPE-harpikser.

Additiver, der skal bruges som behandlingshjælpestoffer, således at der fås en nedsættelse af smeltefraktur hos ekstrudater, er dyre, og den yderligere omkostning kan, afhængigt af den krævede koncentration, forbyde sig selv i harpikser, såsom LLDPE-granulat, der skal anvendes til handelsvarer. Additiver påvirker basisharpiksens rheologiske egenskaber og kan i for store mængder på negativ måde påvirke kritiske folieegenskaber, herunder glans, gennemsigtighed, blokerings- og varmeforseglelighed, hos produktet.

Til afhjælpning af de omtalte ulemper ved den kendte teknik tilvejebringer den foreliggende opfindelse en fremgangsmåde af den ovenfor omtalte art, og den her omhandlede fremgangsmåde er ejendommelig ved, at polymeren ekstruderes gennem en dysezone, hvis overflade helt eller delvist er fremstillet af et materiale, der i forhold til de gængse overfladematerialer forøger adhæsionen mellem overfladen og polymeren i et sådant omfang, at overfladesmeltefraktur i ekstrudatet i alt væsentligt elimineres.

Fortrinsvis er begge over for hinanden stillede overflader konstrueret af det materiale, der giver bedre adhæsion med polymeren.

Udtrykket "gængs dysezoneoverflade eller -materiale" betyder, som det anvendes her, en dysezone eller dysezoneoverflade, der er fremstillet af forniklet eller forchromet stål.

Materialet, der forøger adhæsionen i forhold til gængse materialer, er fortrinsvis en messing, der indeholder 5-95 vægtdele zink og 95-5 vægtdele kobber, hvorved smeltefraktur i alt væsentligt elimineres på den polymeroverflade, der støder op til den zink/kobber-holdige dysezoneoverflade.

Ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er overfladesmeltefraktur i alt væsentligt elimineret ved ændringer i dysen, dvs. ved at tilvejebringe en dysezoneoverflade fremstillet af et materiale, der giver forøget adhæsion mellem dysezoneoverfladen og polymeren. Anvendeligheden af den foreliggende opfindelse er et resultat af den erkendelse, at den primære mekanisme ved indtræden af overfladesmeltefraktur hos LLDPE-harpikser er initiering af glidning af polymersmelten ved dysevæggen. Glidning skyldes nedbrydning af adhæsion ved polymer/metal-grænsefladen under strømningsbetingelser og indtræffer ved en kritisk forskydningsspænding. Adhæsion er et overfladefænomen, der er stærkt afhængig af overfladernes natur og af, hvor intim berøringen er mellem overfladerne. Således vil metoder til opnåelse af god adhæsion ved grænsefladen mellem den strømmende polymer og dysevæggen resultere i eliminering af overfladesmeltefraktur hos LLDPE-harpikser. Forbedringer i adhæsion kan opnås ved korrekt valg af konstruktionsmaterialer i dysen for en bestemt harpiks.

Hvor kun den ene overflade i modsat liggende dysezoneoverflader er konstrueret af det materiale, der giver bedre adhæsion, nedsættes eller elimineres overfladesmeltefraktur på overfladen af den polymer, der ligger op til den overflade, der udviser bedre adhæsion. Hvis begge over for hinanden liggende flader i dysezonen er konstrueret af materialet med bedre adhæsion, vil begge overflader i polymeren have nedsat smeltefraktur.

Folier, der er egnet til emballeringsformål, skal være i besiddelse af afbalancerede nøgleegenskaber af hensyn til bred slutanvendelighed og bred kommerciel accept. Disse egenskaber omfatter foliens optiske kvalitet, f.eks. uklarhed, glans og gennemsigtighed. Mekaniske styrkeegenskaber, såsom punkturresistens, trækbrudstyrke, slagstyrke, stivhed og rivestyrke, er vigtige. Damptransmission og gaspermeabilitet er vigtige egenskaber ved emballering af fordærvelige varer. Opførsel i folieomdannelses- og emballageudstyr påvirkes af sådanne folieegenskaber som friktionskoefficient, blokering, varmeforseglelighed og bøjemodstandsevne. Polyethylen med lav massefylde har et bredt interval af anvendelsesformål, såsom til emballering af fødevarer og ikkefødevarer. Poser, der almindeligvis fremstilles ud fra polyethylen med lav massefylde, omfatter afskibningssække, tekstilposer, vaskeri- og renseriposer og affaldsposer. Polyethylenfolier med lav massefylde kan anvendes som tromleforinger til en række flydende og faste kemikalier og som beskyttelsesslag inden i trækasser. Polyethylenfolie med lav massefylde kan anvendes til en række forskellige anvendelsesformål inden for havebrug og landbrug, såsom til beskyttelse af planter og afgrøder, som dækningsmateriale, til opbevaring af frugt og grønsager. Desuden kan polyethylenfolie med lav massefylde anvendes i byggesektoren, f.eks. som fugt eller fugt/damp-barriere. Endvidere kan polyethylenfolie med lav massefylde overtrækkes og forsynes med tryk til brug i f.eks. aviser og bøger.

Højtrykspolyethylen med lav massefylde, der har en enestående kombination af ovennævnte egenskaber, er den vigtigste af de termoplastiske emballeringsfolier. Det tegner sig for ca. 50% af det samlede forbrug af sådanne folier til emballering. Folier fremstillet ud fra polymere ifølge opfindelsen, fortrinsvis ethylencarbonhydrid-copolymere, giver en bedre kombination af egenskaber til forskellige slutformål og er særlig egnet til mange anvendelsesformål, hvortil der allerede anvendes højtrykspolyethylen med lav

massefylde.

En forbedring i en hvilken som helst af egenskaberne hos en folie, såsom eliminering eller nedsættelse af overfladesmeltefraktur eller en forbedring af ekstruderingskarakteristika for harpiksen eller en forbedring af selve folieekstruderingsprocessen, er af den allerstørste betydning, for at folien kan anerkendes som erstatning med højtrykspolyethylen med lav massefylde til mange slutanvendelsesformål.

Opfindelsen vil i det følgende blive forklaret i forbindelse med tegningen, på hvilken

fig. 1 viser et tværsnit af en spiral/edderkoppe--ringdyse,

fig. 2 viser et forstørret tværsnit af en del af en spiraldyse,

fig. 3 viser en udformning af et dysezoneområde, hvor modsat liggende overflader, der sørger for forøget adhæsion, har form af indsatser,

fig. 4 viser en udformning af dysezoneregionen, hvor modsat liggende flader har fået bedre adhæsion ved hjælp af fast opbygning af krave og tap,

fig. 5 viser en grafisk fremstilling af strømningsadfærden hos et LLDPE af foliekvalitet, og

fig. 6 er en grafisk fremstilling af glidningskarakteristika hos en LLDPE-harpiks af foliekvalitet.

## Den foretrukne udførelsesform

Dyser. Den smeltede ethylenpolymer kan med fordel ekstruderes gennem en dyse, såsom en spiralringformet dyse, en slidsdyse etc., fortrinsvis en ringdyse med en snæver dyseåbning på mere end 0,127 mm og fortrinsvis 0,127-1,02 mm. Når der forarbejdes LLDPE-harpikser, er det ikke længere nødvendigt at ekstrudere den smeltede ethylenpolymer gennem en dyse med en dyseåbning på mere end 1,27 mm til mindre end 3,04 mm, som beskrevet i US patentskrift nr. 4.243.619. Konstruktionen af dysezoneregionen har i almindelighed for

en stor del været baseret på forniklede eller forchromede ståloverflader.

Fig. 1 viser et tværsnit af en spiral/edderkoppe--ringdyse 10, hvorigennem smeltet, termoplastisk ethylenpolymer ekstruderes, således at der dannes en enkeltlagsfolie, et rør eller en ledning. Dyseblokken 12 indeholder kanaler 14 til at lede polymeren til dyseafgangen. Efterhånden som den smeltede, termoplastiske ethylenpolymer ekstruderes, spredes den ud, efterhånden som den kommer ind i dysekanalerne 14.

I fig. 2, der er et tværsnit af en spiraldyse, ses en spiralsektion J, en zoneindgangssektion H og en dysezone G. I fig. 1 og 2 er der ved afgangen fra dysen en dyseafgangsåbning, der er alment identificeret med nummeret 16. Afgangsåbningen afgrænser en afgangsdyseåbning 18, der dannes af over for hinanden liggende overflader på dyselæber 20 og 20', der strækker sig ud fra de over for hinanden liggende zoneoverflader 22 og 22'.

Som vist i fig. 3 og 4 har dysezoneregionen en udformning, hvor over for hinanden liggende overflader er fremstillet ud fra et materiale med forøget adhæsion, såsom et metal eller en metallegering med bedre adhæsionskarakteristika i forhold til gængs, forniklet eller forchromet stål. Overfladerne kan udgøres af messingindsatser 24, der er fastholdt, fortrinsvis aftageligt fastholdt, til tappen og kraven. Indsatserne kan være fastholdt aftageligt til den modificerede tap og krave på en hvilken som helst egnet måde, såsom ved tilvejebringelse af gevindskårne elementer anbragt inde i indsatserne, som med gevind griber ind i på tilsvarende måde gevindskårne elementer i den tilsvarende overflade på tappen eller kraven. Længden, målt i ekstrudatstrømmens retning, af indsatserne er fortrinsvis længden af dysezoneregionen, med mindre længder kan også anvendes. Andre metoder til at opnå den ønskede dysezoneoverflade med bedre adhæsion kan anvendes, såsom at overtrække overfladerne i dysezoneregionen med materialet eller alternativt ved at

fremstille enten dysezonesektionen eller både tap og krave af materialet som vist i fig. 4.

Smeltefrakturen nedsættes på den overflade af polymeren, der ligger op til overfladen af det materiale, der giver bedre adhæsion. Følgelig kan fremgangsmåden udøves sammen med teknikken ifølge US patentskrift nr. 4.348.349. Smeltefraktur kan derfor med held nedsættes på begge sider af en folie ved at lede den smeltede polymer gennem dysezoneregionen, hvor kun den overflade af folien, hvor smeltefraktur skal nedsættes eller elimineres, ligger op til den overflade, der har bedre adhæsion, og på den anden overflade vil smeltefraktur også elimineres som beskrevet i patentskriftet. Ifølge den foreliggende opfindelse er det også muligt at behandle flerlagsfolier, hvor det ene lag dannes af LLDPE, og det andet lag udgøres af en harpiks, der under driftsbetingelserne ikke undergår smeltefraktur. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan således LLDPE-harpiksen ledes gennem dysen i berøring med overfladen med den bedre adhæsion, hvorimod den harpiks, der ikke undergår smeltefraktur, ekstruderes i berøring med den anden dysezoneoverflade, hvorved der produceres en flerlagsfolie, hvor begge de udvendige overflader er uden smeltefraktur.

Som tidligere nævnt er den overflade i dysezoneregionen, der ligger op til den smeltede polymer, konstrueret af et materiale, der giver bedre adhæsion.

Med messingoverflader i dysezoneregionen viser der sig således overfladesmeltefraktur til at begynde med under opstart, hvilket menes at skyldes tilstedeværelsen af adsorberet oxidfilm. Efter en kort igangsætningsperiode, der afhænger af ekstruderingshastigheden, bliver ekstrudatet fri for overfladesmeltefraktur og forbliver således i et tidsrum, der afhænger af ekstruderingshastigheden. Overfladesmeltefraktur kommer igen efter dette tidsrum. Man mener, at dette er en følge af en ødelægelse af messingoverfladen som et resultat af en afzinkning af messing ved de temperaturer, der anvendes til oparbejdning af LLDPE-harpik-

ser, hvilket påvirker adhæsionskarakteristika ved polymer/-messing-grænsefladen. Det har vist sig, at anvendelse af et passende stabiliseringsadditiv i harpiksen eliminerer denne tidsafhængighed ved messingoverflader. Det foretrækkes således ved langvarige operationer, at der anvendes et passende stabiliseringsadditiv, der kan medtages i den masterportion, der sættes til copolymeren. Et passende stabiliseringsadditiv, der kan anvendes sammen med messing, er fedt-diethoxyleret tertiær amin, der forhandles som "Kemamine AS 990" fra Witco Chemical Corporation, Memphis, Tennessee. Andre gængse stabiliseringsadditiver kan også anvendes. Tilsætning af 50-1500 ppm (dele pr. million), men fortrinsvis 300-800 ppm, af den tertiære amin er effektiv til at eliminere fornyet optræden af smeltefraktur med messing. Denne stabilisator kan medtages i de portioner, der almindeligvis anvendes for at opnå de ønskede antiblokerings- og glidningskarakteristika i produktet.

**Folieekstrudering**

I. Blæst folieekstrudering

Folierne, der dannes som beskrevet her, kan ekstruderes ved en proces til ekstrudering af rørformet, blæst folie. Ved denne metode smeltes en polymer med snæver molekylvægtfordeling gennem en ekstruder. Denne ekstruder kan have en ekstrusionssnekke med et forhold mellem længde og diameter mellem 15:1 og 21:1 som beskrevet i US patentskrift nr. 4.343.755. Dette patentskrift angiver, at denne ekstruderingssnekke indeholder en føde-, overgangs- og afmålingssektion. Eventuelt kan ekstruderingssnekken indeholde en blandesektion, som beskrevet i US patentskrifterne nr. 3.486.192, 3.730.492 og 3.756.574. Fortrinsvis er blandingssektionen anbragt ved snekkespidsen.

Ekstruderen, som anvendes her, kan have et forhold mellem længde og indvendig diameter i cylinderen på 18:1 til 32:1. Ekstruderingssnekken, der anvendes ved den foreliggende opfindelse, kan have et forhold mellem længde og

diameter på 15:1 til 32:1. Når således en ekstruderingssnekke med et forhold mellem længde og diameter på 18:1 anvendes i en 24:1 ekstruder, kan den øvrige plads i ekstrusionscylinderen fyldes delvis med forskellige typer propper, torpedoer eller statiske blandere, for at nedsætte polymersmeltens opholdstid.

Ekstruderingssnekken kan også være af den type, der er beskrevet i US patentskrift nr. 4.329.313. Den smeltede polymer ekstruderes derpå gennem en dyse, som det vil blive beskrevet nedenfor.

Polymeren ekstruderes ved en temperatur på 163 til 260°C. Polymeren ekstruderes i opadgående, lodret retning i form af et rør, men den kan også ekstruderes nedad eller endog til siden. Efter ekstrudering af den smeltede polymer gennem den ringformede dyse, ekspanderes den rørformede folie i det ønskede omfang, afkøles eller får lov at køle af og gøres flad. Den rørformede folie gøres flad ved at lede folien gennnem en sammenklapningsramme og et sæt klemvalser. Disse klemvalser drives, således at der derved opstår mulighed for at fjerne den rørformede folie fra den ringformede dyse.

Inde i den rørformede boble opretholdes et positivt gastryk, f.eks. luft eller nitrogen. Som det er kendt fra gængse foliemetoder, kontrolleres gastrykket, således at der fås den ønskede ekspansionsgrad i den rørformede folie. Ekspansionsgraden, udtrykt som forholdet mellem det fuldt ekspanderede rørs omkreds og omkredsen i dyseringen, ligger i intervallet 1:1 til 6:1 og fortrinsvis 1:1 til 4:1. Det rørformede ekstrudat afkøles ved gængs teknik, såsom ved luftkøling, vandbratkøling eller over dorn.

Strækskarakteristika for de her omtalte polymere er gode. Strækning, defineret som forholdet mellem dyseåbning og den producerede folietykkelse og oppustningsforhold, holdes under ca. 250. Folier, der er meget tynde, kan produceres ved høj strækning ud fra disse polymere, selv når polymeren er stærkt forurenet med fremmede partikler og/eller

gel. Folier med ringe tykkelse på 0,0127 mm til 0,0762 mm kan oparbejdes, således at de udviser slutforlængelser i maskinretningen på over 400% til 700% og i tværretningen på mere end 500 til 700%. Endvidere opfattes disse folier ikke som "opspaltede". "Opspaltethed" er et kvalitativt udtryk, som beskriver en folies kærvrivningsreaktion ved høje deformeringshastigheder. "Opspaltethed" afspejler revneformeringshastigheden. Det er et slutanvendelseskarakteristikum for visse typer folier og forstås ikke særlig godt ud fra et grundlæggende perspektiv.

Efterhånden som polymeren træder ud fra den ringformede dyse, afkøles ekstrudatet, og dets temperatur falder under smeltepunktet, og det størkner. Ekstrudatets optiske egenskaber ændres, efterhånden som krystallisation indtræder, og der dannes en frostlinie. Denne frostlinies placering over den ringformede dyse er et mål for foliens afkølingshastighed. Denne afkølingshastighed har en meget udtalt virkning på de optiske egenskaber hos folien, der her fremstilles.

Polyethylenpolymeren kan også ekstruderes i form af en stang eller med andet fast tværsnit ved hjælp af den samme dysegeometri til kun den udvendige overflade. Desuden kan ethylenpolymeren også ekstruderes til rør gennem ringformede dyser.

II. Spaltestøbningsfolieekstrudering

Folier dannet som her beskrevet kan også ekstruderes ved spaltestøbningsfolieekstrudering. Denne folieekstruderingsmetode er kendt og omfatter ekstrudering af en bane af smeltet polymer gennem en spaltedyse og derefter bratkøling af ekstrudatet ved hjælp af f.eks. en afkølet støbevalse eller et vandbad. Dysen vil nu blive beskrevet. Ved kølevalsemetoden kan folien ekstruderes vandret og lægges foroven på kølevalsen, eller den kan ekstruderes nedad og trækkes under kølevalsen. Ekstrudatets kølehastigheder ved spaltestøbningsmetoden er meget høje. Kølevalse- eller vandbadsbratkøling er så hurtig, at krystallitkerner dannes meget

hurtigt, efterhånden som ekstrudatet afkøles under smeltepunktet, supramolekylære strukturer har kun lidt tid til at vokse i, og sfærolitter holdes i en meget lille størrelse. De optiske egenskaber hos spaltestøbte folier er stærkt forbedrede i forhold til dem, der er karakteristiske for folier, hvortil der anvendes en langsommere afkølingshastighed ved ekstruderingsmetoden med rørblæst folie. Forbindelsernes temperaturer ved spaltestøbningsfolieekstruderingsmetoden går i reglen langt højere op end i dem, der er typiske for rørblæsningsfoliemetoden. Smeltestyrken er ikke nogen begrænsning ved denne folieekstruderingsmetode. Både forskydningsviskositet og udvidelsesviskositet sænkes. Folie kan i reglen ekstruderes med højere ydelseshastigheder, end man får ved metoden med blæst folie. De højere temperaturer sænker forskydningsspændingen i dysen og hæver ydelsestærsklen for overfladesmeltefraktur.

Folie

Den folie, der produceres ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, har en tykkelse på mere end 0,00254 til 0,508 mm, fortrinsvis over 0,00254-0,254 mm og særlig foretrukket over 0,00254-0,102 mm. Folien på 0,00254--0,102 mm er karakteriseret ved følgende egenskaber: En punkturresistensværdi på mere end ca. 31,7 kgm/cm, en slutforlængelse på mere end ca. 400%, en trækslagstyrke på mere end 4,2-16,9 kgm/cm$^3$ og en trækbrudstyrke på mere end 140-492 kg/cm$^2$.

Ethylenpolymerene

De polymere, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er homopolymere af ethylen eller copolymere med en overvejende mol% (mere end eller lig med 80%) ethylen og en mindre mol% (mindre end eller lig med 20%) af en eller flere $C_{3-8}$-α-olefiner. $C_{3-8}$-α-olefinerne bør ikke indeholde nogen forgrening på noget carbonatom, der ligger dobbeltbindingen nærmere end det 4. carbonatom. De foretrukne $C_{3-8}$-α-olefiner er propylen, buten-1, penten-1, hexen-1, 4--methylpenten-1 og octen-1.

Ethylenpolymerene har et smelteflydeforhold større end eller lig med 18 til mindre end eller lig med 50 og fortrinsvis større end eller lig med 22 til mindre end eller lig med 30.

Homopolymerene har en massefylde, der er større end eller lig med 0,958 g/cm$^3$ til mindre end eller lig med 0,972 g/cm$^3$ og fortrinsvis større end eller lig med 0,961 g/cm$^3$ til mindre end eller lig med 0,968 g/cm$^3$. Copolymerene har en massefylde, der er større end eller lig med 0,89 g/cm$^3$ til mindre end eller lig med 0,96 g/cm$^3$ og fortrinsvis større end eller lig med 0,917 g/cm$^3$ til mindre end eller lig med 0,955 g/cm$^3$ og særlig foretrukket større end eller lig med 0,917 g/cm$^3$ til mindre end eller lig med 0,935 g/cm$^3$. Copolymerens massefylde ved et givet smelteindeksniveau for copolymeren reguleres i første række ved hjælp af mængden af $C_{3-8}$-comonomeren, der copolymeriseres sammen med ethylenet. Hvis der ikke forekommer comonomer, ville ethylen homopolymerisere med katalysatoren, således at der fås homopolymere med en massefylde større end eller lig med ca. 0,96 g/cm$^3$. Derfor resulterer tilsætning af progressivt større mængder af comonomerene til copolymerene i en progressiv sænkning af copolymerens massefylde. Den mængde af hver af de forskellige $C_{3-8}$-comonomere, der er nødvendig for at opnå samme resultat, varierer fra monomer til monomer under samme reaktionsbetingelser.

Når polymerene fremstilles ved metoden med fluidiseret masse, har de form som granulerede materialer, der har en massefylde i pakket, løst mål på 240-513 kg/m$^3$ og en gennemsnitlig partikelstørrelse på 0,127-1,52 mm.

Med det formål at fremstille folie ved fremgangsmåden ifølge opfindelsn er de foretrukne polymere copolymerene og især sådanne copolymere med en massefylde større end eller lig med 0,917 g/cm$^3$ til mindre end eller lig med 0,924 g/cm$^3$ og et standardsmelteindeks større end eller lig med 0,1 til mindre end eller lig med 5,0.

Folierne, der fremstilles ved fremgangsmåden ifølge

opfindelsen har en tykkelse fra 0,00254 til 0,254 mm, fortrinsvis fra 0,00254 til 0,127 mm.

Opfindelsen vil i det følgende blive belyst ved hjælp af eksempler, der illustrerer nogle særlige udførelsesformer for opfindelsen.

EKSEMPEL 1 (Sammenligning)

Dette eksempel viser en gængs fremgangsmåde ved ekstrudering af ethylenpolymere til rør.

Der fremstilles en ethylen/buten-copolymer ifølge fremgangsmåden i US patentskrift nr. 4.302.566. Den er tilgængelig fra Union Carbide Corporation som "Bakelite® GRSN 7047". Copolymeren tørblandes med 4% gængs masterportion indeholdende gængs antiblokeringsmiddel, slipmiddel og antioxidanter og ligeledes 320 ppm efter vægt "Kemamine AS 990". Copolymeren har en massefylde på 0,918 g/cm$^3$, et smelteindeks på 1,0 dg/min. og et smelteflydeforhold på 26. Copolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem en gængs snekkeekstruder med en diameter på 63,5 mm med en polyethylensnekke som beskrevet i US patentskrift nr. 4.329.313 med en Maddock-blandesektion og derfra ind i en gængs, forchromet dyse med en zone på 12,7 mm, en dysekravediameter på 76,2 mm og en dysetapdiameter på i reglen 74,2 mm, hvilket giver en dyseåbning på 1,0 mm. Siderne i dysezonen er parallelle med polymersmeltens strømningsakse. Harpiksen ekstruderes gennem dysen med en hastighed på 30 kg/time ved en temperatur på 221°C. Der iagttages alvorlig overfladesmeltefraktur på begge rørets overflader.

EKSEMPEL 2

Dette eksempel viser de bedre resultater i forhold til eksempel 1, der fås ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern. Denne overflade giver bedre adhæsion i forhold til den gængse, forchromede ståloverflade i eksempel 1.

Ethylen/buten-copolymeren er identisk med den i eksem-

pel 1 og indeholder masterportionen. Copolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem den gængse 63,5 mm ekstruder og blander i eksempel 1 og ind i dysen ifølge eksempel 1 med undtagelse af, at dysezonen har den nævnte messingoverflade. Harpiksen ekstruderes gennem dysen med en hastighed af 30 kg/time og ved en temperatur på 220°C. Undtagen under den indledende opstart (induktionsperiode) findes der ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets overflader.

**EKSEMPEL 3** (Sammenligning)

Dette eksempel viser en gængs metode til ekstrudering af en anden type ethylenpolymer til rør.

Ethylen/buten-copolymeren fremstilles som beskrevet i US patentskrift nr. 4.302.566 og fås hos Union Carbide Corporation som "Bakelite® GERS-6937". Copolymeren indeholder også 4% af masterportionen som i eksempel 1. Copolymeren har en massefylde på 0,918 g/cm$^3$, et smelteindeks på 0,5 dg/min. og et smelteflydeforhold på 26. Copolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem den gængse ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i dysen ifølge eksempel 1. Harpiksen ekstruderes gennem dysen med en hastighed på 30,84 kg/time og ved en temperatur på 229°C. Der iagttages alvorlig overfladesmeltefraktur på begge rørets overflader.

**EKSEMPEL 4** (Sammenligning)

Dette eksempel viser en gængs metode til ekstrudering af en anden ethylenpolymer til rør.

Der fremstilles en ethylen/buten/hexen-terpolymer ifølge fremgangsmåden i US patentskrift nr. 4.302.566. Den fremstilles af Union Carbide Corporation med betegnelsen "DEX-7652". Copolymeren indeholder også 4% af masterportionen som i eksempel 1. Copolymeren har en massefylde på 0,918 g/cm$^3$, et smelteindeks på 1,0 dg/min. og et smelteflydeforhold på 25. Copolymeren formes til et rør, ved at harpiksen

ledes gennem den gængse ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i dysen ifølge eksempel 1. Harpiksen ekstruderes gennem dysen med en hastighed på 30,84 kg/time og ved en temperatur på 220°C. Der iagttages alvorlig overfladesmeltefraktur på begge rørets overflader.

EKSEMPEL 5 (Sammenligning)

Dette eksempel viser en gængs metode til ekstrudering af en anden ethylenpolymer til rør.

Der fremstilles en ethylen/buten/hexen-terpolymer ifølge fremgangsmåden i US patentskrift nr. 4.302.566. Den fremstilles af Union Carbide Corporation med betegnelsen "DEX-7653". Copolymeren indeholder også 4% af masterportionen som i eksempel 1. Copolymeren har en massefylde på 0,918 $g/cm^3$, et smelteindeks på 0,5 dg/min. og et smelteflydeforhold på 26. Copolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem den gængse ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i dysen ifølge eksempel 1. Harpiksen ekstruderes gennem dysen med en hastighed på 30,84 kg/time og ved en temperatur på 229°C. Der iagttages alvorlig overfladesmeltefraktur på begge rørets overflader.

EKSEMPEL 6

Dette eksempel viser de bedre resultater i forhold til eksempel 3, der fås ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern.

Ethylen/buten-copolymeren er identisk med den i eksempel 3 og indeholder masseportionen. Copolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem den gængse ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i dysen ifølge eksempel 1 med undtagelse af messingoverfladen i dysezonen. Harpiksen ekstruderes gennem dysen med en hastighed på 30,84 kg/time og ved en temperatur på 229°C. Ud over den indledende opstart (induktionsperioden) findes der ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets overflader.

**EKSEMPEL 7**

Dette eksempel viser de bedre resultater i forhold til eksempel 4, der fås ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern.

Ethylen/buten/hexen-terpolymeren er identisk med den i eksempel 4 og indeholder masterportionen. Terpolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem den gængse ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i dysen ifølge eksempel 1 med undtagelse af messingoverfladen i dysezonen. Harpiksen ekstruderes gennem dysen med en hastighed på 30,84 kg/time og ved en temperatur på 220°C. Ud over den indledende opstart (induktionsperioden) findes der ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets overflader.

**EKSEMPEL 8**

Dette eksempel viser de bedre resultater i forhold til eksempel 5, der fås ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern.

Ethylen/buten/hexen-terpolymeren er identisk med den i eksempel 5 og indeholder masterportionen. Terpolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem den gængse ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i dysen ifølge eksempel 1 med undtagelse af messingoverfladen i dysezonen. Harpiksen ekstruderes gennem dysen med en hastighed på 30,84 kg/time og ved en temperatur på 229°C. Ud over den indledende opstart (induktionsperioden) findes der ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets overflader.

**EKSEMPEL 9**

Dette eksempel viser de bedre resultater i forhold til eksempel 1, der fås ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly

og 0,5% jern, og en formindsket dyseåbning på 0,51 mm.

Ethylen/buten-copolymeren er identisk med den i eksempel 1 og indeholder masterportionen. Copolymeren formes som et rør, ved at harpiksen ledes gennem den gængse ekstruder og blander ifølge eksempel 1 med en diameter på 63,5 mm og ind i en dyse med en dyseåbning på 0,51 mm. Andre træk ved dysen er som i eksempel 1. Siderne i dysezonen er parallelle med polymersmeltens strømningsakse. Harpiksen ekstruderes med en hastighed på 30 kg/time og ved en temperatur på 220°C. Efter induktionsperioden iagttages der ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets overflader.

**EKSEMPEL 10**

Dette eksempel viser de bedre resultater i forhold til eksempel 3, der fås ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern, og en formindsket dyseåbning på 0,51 mm.

Ethylen/buten-copolymeren er identisk med den i eksempel 3 og indeholder masterportionen. Copolymeren formes som et rør, ved at harpiksen ledes gennem den gængse afmålingsekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i en dyse med en dyseåbning på 0,51 mm. Andre træk ved dysen er som i eksempel 1. Siderne i dysezonen er parallelle med polymersmeltens strømningsakse. Harpiksen ekstruderes med en hastighed på 30,84 kg/time og ved en temperatur på 229°C. Efter induktionsperioden iagttages der ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets overflader.

**EKSEMPEL 11**

Dette eksempel viser de bedre resultater i forhold til eksempel 4, der fås ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern, og en formindsket dyseåbning på 0,51 mm.

Ethylen/buten-hexen-terpolymeren er identisk med den i eksempel 4 og indeholder masterportionen. Terpolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem den gængse

afmålingsekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i en dyse med en dyseåbning på 0,51 mm. Andre træk ved dysen er som i eksempel 1. Siderne i dysezonen er parallelle med polymersmeltens strømningsakse. Harpiksen ekstruderes med en hastighed på 30,84 kg/time og ved en temperatur på 220°C. Efter induktionsperioden iagttages der ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets overflader.

**EKSEMPEL 12**

Dette eksempel viser de bedre resultater i forhold til eksempel 5, der fås ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern.

Ethylen/buten-hexen-terpolymeren er identisk med den i eksempel 5 og indeholder masterportionen. Terpolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem den gængse afmålingsekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i en dyse med en dyseåbning på 0,51 mm. Harpiksen ekstruderes med en hastighed på 30,84 kg/time og ved en temperatur på 229°C. Efter induktionsperioden iagttages der ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets overflader.

**EKSEMPEL 13**

Dette eksempel viser de bedre resultater i forhold til eksempel 1, der fås ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern, og en formindsket dyseåbning på 0,25 mm.

Ethylen/buten-copolymeren er identisk med den i eksempel 1 og indeholder masterportionen. Copolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem den gængse ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i en dyse med en dyseåbning på 0,25 mm og en dysezonelængde på 3,2 mm. Siderne i dysezonen er parallelle med polymersmeltens strømningsakse. Harpiksen ekstruderes

med en hastighed på 30 kg/time og ved en temperatur på 221°C. Efter induktionsperioden iagttages der ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets overflader.

**EKSEMPEL 14**

Dette eksempel viser de bedre resultater, der opnås i forhold til eksempel 1 ved anvendelse af dysetap og krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern, og en formindsket dyseåbning på 0,25 mm.

Ethylen/buten-copolymeren er identisk med den i eksempel 1, men indeholder ingen masterportion eller stabiliseringsmiddel ("Kemamine AS 990"). Copolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem den gængse ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i en dyse med en dyseåbning på 0,25 mm og en dysezonelængde på 3,2 mm. Siderne i dysezonen er parallelle med polymersmeltens strømningsakse. Harpiksen ekstruderes med en hastighed på 30 kg/time og ved en temperatur på 222°C. Der er ingen induktionsperiode, og der iagttages ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets sider.

**EKSEMPEL 15**

Dette eksempel viser resultaterne med en anden ethylen/buten-copolymer ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern.

Ethylen/buten-copolymeren fremstilles ved fremgangsmåden ifølge US patentskrift nr. 4.302.566 og produceres af Union Carbide Corporation med betegnelsen "Bakelite® GRSN-7081". Copolymeren tilberedes med gængs antiblokeringsmiddel, slipmiddel og antioxidanter og indeholder også 320 ppm efter vægt "Kemamine AS 990". Der anvendes ingen yderligere masterportion. Copolymeren har en massefylde på 0,918 g/cm$^3$, et smelteindeks på 1,0 dg/min. og et smelteflydeforhold på 26. Copolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem en gængs ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm

ifølge eksempel 1 og ind i en dyse med en dyseåbning på 0,51 mm som i eksempel 9. Harpiksen ekstruderes med en hastighed på 41,28 kg/time og ved en temperatur på 222°C. Efter en kort induktionsperiode iagttages der ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets overflader.

EKSEMPEL 16

Dette eksempel viser resultaterne med en anden ethylencopolymer ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern. Denne harpiks udviser alvorlig hajskindssmeltefraktur, når den ekstruderes gennem den gængse dyse i eksempel 1.

Der fremstilles en ethylen/buten-copolymer ifølge fremgangsmåden i US patentskrift nr. 4.302.566. Den produceres af Union Carbide Corporation med betegnelsen "Bakelite® GRSN-7071". Copolymeren indeholder også 5% af et hvidt koncentrat i form af en masterportion, identificeret som "MB-1900" og tilgængelig fra South West Plastics Company. Desuden tørblandes 800 ppm efter vægt "Kemamine AS 990" med copolymeren. Copolymeren har en massefylde på 0,922 g/cm$^3$, et smelteindeks på 0,7 dg/min. og et smelteflydeforhold på 26. Harpiksen formes til et rør, ved at den ledes gennem en gængs ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i en dyse med en dyseåbning på 0,25 mm og en zonelængde på 3,2 mm som i eksempel 13. Harpiksen ekstruderes med en hastighed på 31,75 kg/time og ved en temperatur på 222°C. Som før iagttages der ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets overflader.

EKSEMPEL 17

Dette eksempel viser resultaterne med en anden ethylencopolymer ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern. Denne harpiks udviser alvorlig hajskindssmeltefraktur, når den ekstruderes gennem den gængse dyse i eksempel 1.

Der fremstilles en ethylen/hexen-copolymer ifølge

fremgangsmåden i US patentskrift nr. 4.302.566. Den produceres af Union Carbide Corporation med betegnelsen "Bakelite® DEX-8218". Copolymeren indeholder også 5% af et hvidt koncentrat i form af en masterportion, identificeret som "MB-1900" og tilgængelig fra South West Plastics Company. Desuden tørblandes 800 ppm efter vægt "Kemamine AS 990" med copolymeren. Copolymeren har en massefylde på 0,928 g/cm$^3$, et smelteindeks på 0,7 dg/min. og et smelteflydeforhold på 26. Harpiksen formes til et rør, ved at den ledes gennem en gængs ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i en dyse med en dyseåbning på 0,25 mm og en zonelængde på 3,2 mm som i eksempel 13. Harpiksen ekstruderes med en hastighed på 31,75 kg/time og ved en temperatur på 222°C. Som før iagttages der ingen overfladesmeltefraktur på nogen af rørets overflader.

**EKSEMPEL 18** (Sammenligning)

Dette eksempel viser resultaterne med den forskudte udformning af den forchromede dyse ifølge US patentskrift nr. 4.348.349, hvor overfladesmeltefrakturen er nedsat på den side af røret, som er i kontakt med dyselæben med en positiv forskydning.

Ethylen/buten-copolymeren er identisk med den i eksempel 1, men indeholder ingen masterportion. I stedet tørblandes 800 ppm efter vægt "Kemamine AS 990" med copolymeren. Copolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem en gængs ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i en dyse med en dyseåbning på 1,0 mm og en zonelængde på 34,9 mm. Siderne i dysezonen er parallelle med polymersmeltens strømningsakse med undtagelse af, at dysetappens overflade er 3,05 mm over kravens. Harpiksen ekstruderes gennem dysen med en hastighed på 30 kg/time og ved en temperatur på 221°C. Som angivet i US patentskrift nr. 4.348.349 iagttages der alvorlig overfladesmeltefraktur på ydersiden af røret, medens der kun er ringe eller ingen overfladesmeltefraktur på rørets inderside.

**EKSEMPEL 19**

Dette eksempel viser, at der kan opnås resultater i lighed med dem for den forskudte udformning af dysen uden en forskydning af dyselæben, når der anvendes en dysetap af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern, og en gængs, forchromet dysekrave.

Ethylen/buten-copolymeren er identisk med den i eksempel 1, men indeholder ingen masterportion. I stedet tørblandes 800 ppm efter vægt "Kemamine AS 990" med copolymeren. Copolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem en gængs ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i en dyse med en dyseåbning på 1,0 mm forsynet med en gængs dysekrave med en diameter på 76,2 mm og en messingdysetap med en diameter på 74,2 mm. Dysetappen og kraven er i niveau og har ingen forskydning som i eksempel 17. Andre træk ved dysen er som i eksempel 17. Dysezonens sider er parallelle med polymersmeltens strømningsakse. Harpiksen ekstruderes gennem dysen med en hastighed på 30 kg/time og ved en temperatur på 221°C. Efter en kort induktionsperiode iagttages der overfladesmeltefraktur på rørets yderside, som er i kontakt med den gængse, forchromede dysekrave, og ingen overfladesmeltefraktur på rørets inderside, der støder op til messingoverfladen.

**EKSEMPEL 20**

Dette eksempel viser de bedre resultater i forhold til eksempel 18, der fås ved anvendelse af dysetap og -krave af messing, der indeholder 35% zink, 61,5% kobber, 3% bly og 0,5% jern, og en gængs, forchromet dysekrave med positiv forskydning.

Ethylen/buten-copolymeren er identisk med den i eksempel 1, men indeholder ingen masterportion. I stedet tørblandes 800 ppm efter vægt "Kemamine AS 990" med copolymeren. Copolymeren formes til et rør, ved at harpiksen ledes gennem en gængs ekstruder og blander med en diameter på 63,5 mm ifølge eksempel 1 og ind i dysen ifølge eksempel 18 med

undtagelse af, at kraven er positivt forskudt 3,0 mm. Andre træk ved dysen er som i eksempel 17. Dysezonens sider er parallelle med polymersmeltens strømningsakse. Harpiksen ekstruderes gennem dysen med en hastighed på 30,39 kg/time og ved en temperatur på 221°C. Efter en kort induktionsperiode iagttages der kun meget ringe overfladesmeltefraktur på begge sider af røret.

PATENTKRAV.

1. Fremgangsmåde til i alt væsentligt at eliminere overfladesmeltefraktur under ekstrudering af en ethylenhomopolymer eller -copolymer under gængse ekstruderingsbetingelser, hvor der ved anvendelse af en dysezone med en gængs overflade af forniklet eller forchromet stål optræder en betydelig overfladesmeltefraktur i ekstrudatet, kendetegnet ved, at polymeren ekstruderes gennem en dysezone, hvis overflade helt eller delvist er fremstillet af et materiale, der i forhold til de gængse overfladematerialer forøger adhæsionen mellem overfladen og polymeren i et sådant omfang, at overfladesmeltefraktur i ekstrudatet i alt væsentligt elimineres.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at materialet er en legering indeholdende tin, aluminium eller bly eller blandinger heraf eller messing indeholdende 30-40 vægtdele zink og 70-60 vægtdele kobber.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at polymeren ekstruderes gennem en bredslidsdyse, og hvor mindst én af de over for hinanden anbragte overflader er fremstillet af messing indeholdende 5-95 vægtdele zink og 95-5 vægtdele kobber.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, kendetegnet ved, at der tilsættes et stabiliseringsadditiv til ethylenpolymeren, fortrinsvis en fedt-diethoxyleret tertiær amin, fortrinsvis i en mængde på 50-1500 dele pr. million.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, kendetegnet ved, at legeringsoverfladen i dysezonen udgøres af indsatse fastholdt til tappen og kraven i dysen, hvilke indsatse strækker sig helt eller delvist i dysezonens længde.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 3, kendetegnet ved, at afstanden mellem dyselæberne er mellem 0,127 og 1,016 mm.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 3, kendetegnet ved, at der ekstruderes en copolymer med mindst 80 mol% ethylen og højst 20 mol% af mindst én $C_{3-8}$-α-olefin, og at copolymeren har et smelteindeks på 0,1-5,0 dg/minut.

FIG. 1

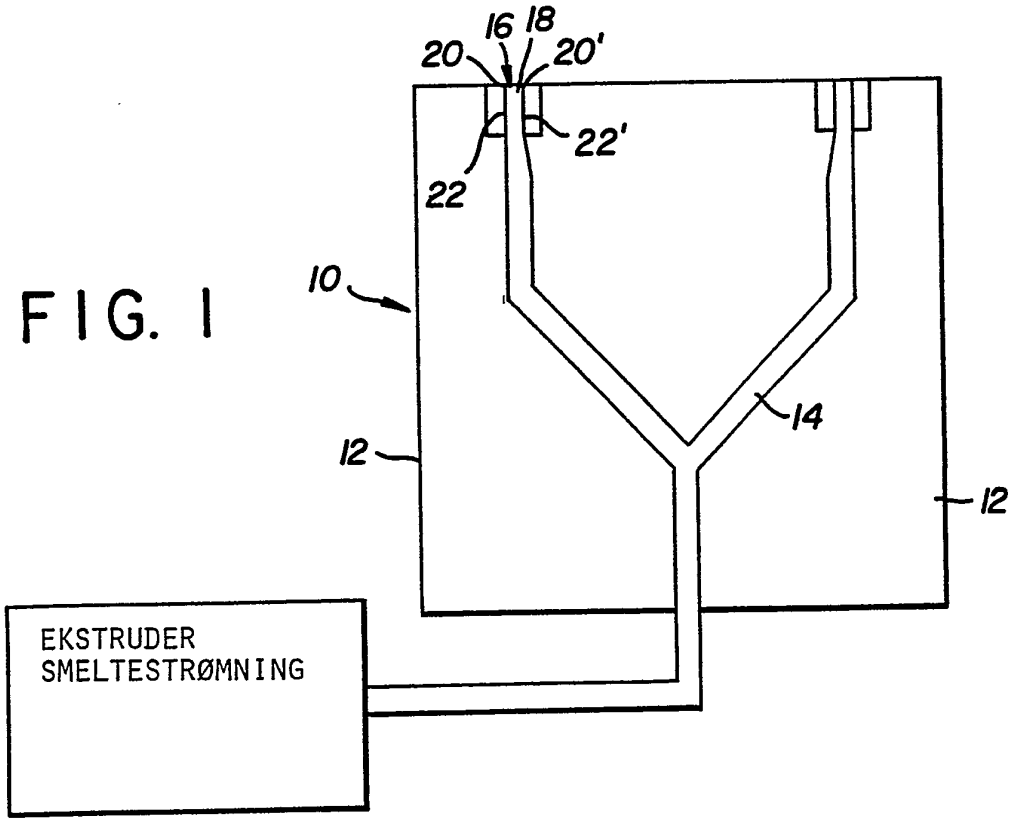
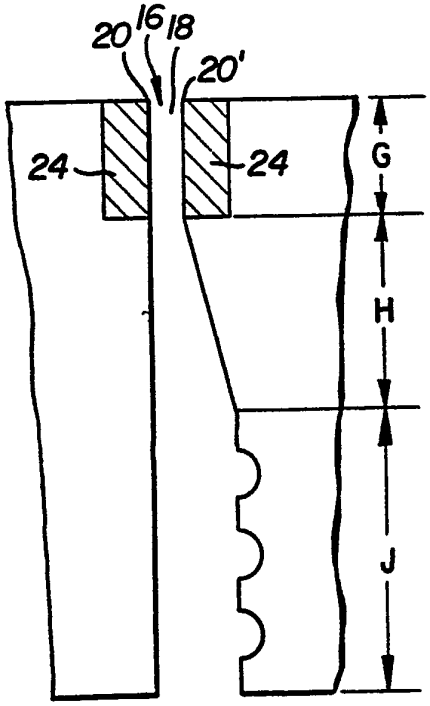

16
18
20
20'
22'
22
10
14
12
12
EKSTRUDER
SMELTESTRØMNING

FIG. 2


20
16
18
20'
24
24
G
H
J

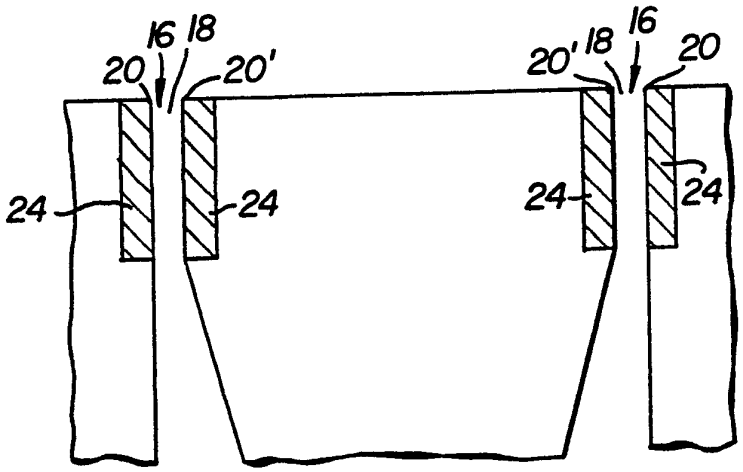



FIG. 3

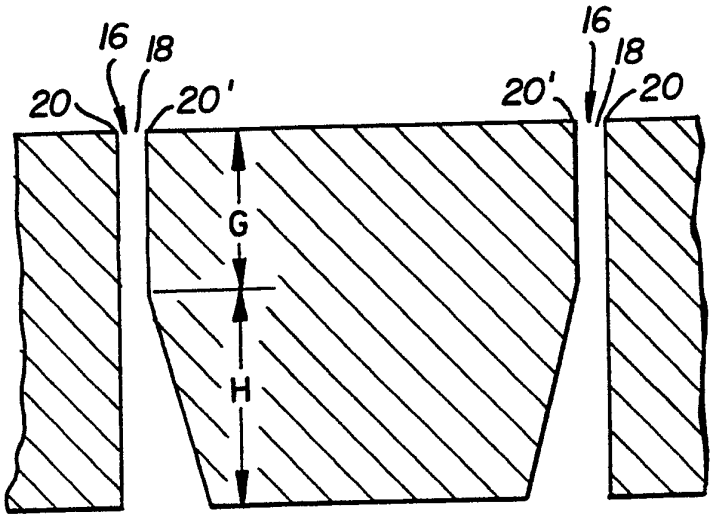
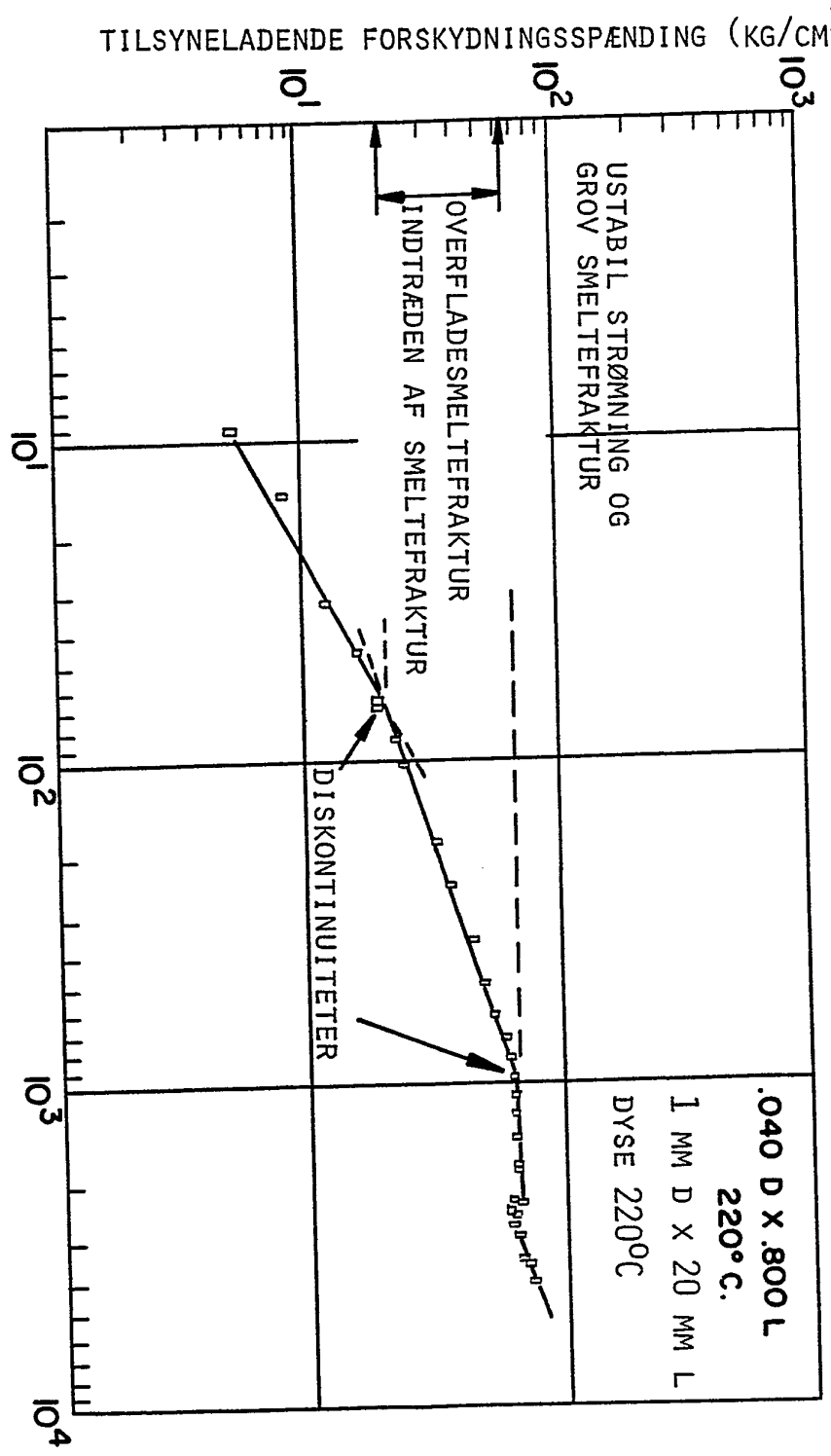



FIG. 4

FIG. 5


STRØMNINGSOPFØRSEL HOS EN TYPISK LLDPE AF FOLIEKVALITET
.040 D X .800 L
220° C.
1 MM D X 20 MM L
DYSE 220°C
TILSYNELADENDE FORSKYDNINGSSPÆNDING (KG/CM2)
10^1
10^2
10^3
10^4
USTABIL STRØMNING OG GROV SMELTEFRAKTUR
OVERFLADESMELTEFRAKTUR
INDTRÆDEN AF SMELTEFRAKTUR
DISKONTINUITETER
TILSYNELADENDE FORSKYDNINGSHASTIGHED (SEK-1)

GLIDEKARAKTERISTIKA FOR LLDPE-HARPIKS AF FOLIEKVALITET

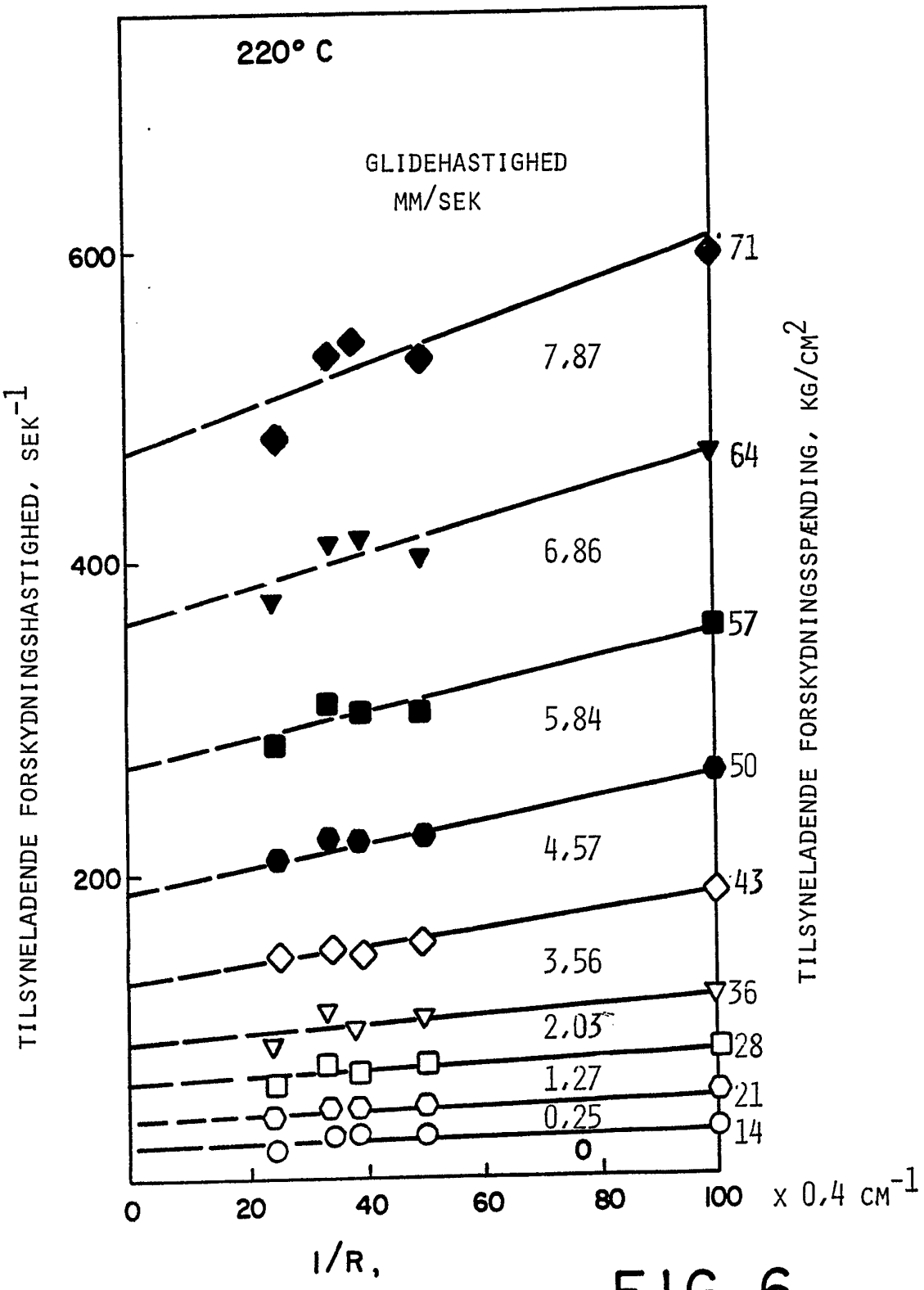



FIG. 6