

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 812030 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 812030

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B29C 47/88

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 29.06.1981

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 29.06.1981

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 31.12.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

30.06.1980 US 164,293

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Carbide Corporation, 270 Park Avenue, New York, N.Y. 10017, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Jones, David Nunn, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Kurtz, Stuart Jacob, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

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

Menetelmä ja laite alhaisen venytysviskositeetin omaavaa polymeeriä olevan kelmukuplan jäähdyttämijäähdyttämiseksi.

Förfarande och användning för att kyla en foliebubbla av polymer med låg töjningsviskositet.

Menetelmä ja laite pienen vetojännityksen
 alaisina kovettuvien polymeraattien muodostaman
 kelmukuplan jäähdyttämiseksi
 Förfarande och anordning för att kyla en foliebubbla
 av polymerat som hårdnar under liten dragspänning

Keksinnön kohteena on menetelmä ja laite letkumaisen puhalletun kelmun ruiskupuristamiseksi kestopuovista, ja erikoisesti ja edullisesti letkumaisen puhalletun kelmun ruiskupuristamiseksi pienen vetojännityksen alaisena kovettuvasta polymeraatista, esim. pienipaineisen, pienen tiheyden omaavasta eteenin sekapolymeraatista, käyttämällä entistä parempaa menetelmää puhalletun letkumaisen kelmun jäähdyttämiseksi.

Sovellettaessa ennestään tunnettua menetelmää letkumaisen puhalletun kelmun muodostamiseksi pussien ja senkaltaisten valmistusta varten ruiskupuristetaan kelmun muodostavaa polymeraattia, esim. polyeteeniä, ruiskupuristuspuöhän sovitettun rengasmaisen suuttimen läpi siten, että muodostuu letku sulaa polymeraattikelmua, jolla on ulkohalkaisija, joka on pienempi kuin lopuksi valmistetun kelmuletkun haluttu halkaisija. Sula letku vedetään ruiskupuristimesta, jäähdytetään tämän sulan letkun jähmetyttämiseksi ja suunnataan litistävien välineiden, kuten kokoonpainavan kehyksen ja mahdollisesti vedetyn rullaparin kautta, jotka litistävät ruiskupuristetun kelmuletkun. Ruiskupuristuskohdan ja litistävien välineiden pään välillä kelmuletkuun puhalletaan ilmaa tai jotain muuta kaasumaista väliainetta kelmukuplan muodostamiseksi. Kupla pysytetään paineistamalla kaasu, joka on sulkeutunut suulakkeen ja litistävien välineiden välillä paisuneeseen kelmukuplaan. Vedetyt puristusruulat voivat vetää sulan letkumaisen kelmun rengasmaisesta suulakkeesta nopeudella, joka on suurempi kuin ruiskupuristusnopeus. Tämä pienentää yhdessä sulan kelmukuplan sivusuuntaan tapahtuvaan paisumisen kanssa kelmun paksuutta ja suuntaa puhalletun kelmun sekä konesuunnassa että poikittaissuunnassa. Sivusuuntaista paisumista ja

vedettyjen puristusruullien nopeutta voidaan säätää siten, että saadaan kelmun haluttu paksuus ja suuntaus.

Kaasukuplan täyttämä sula letku on tähän asti jäähdytetty sisäpuolisesti tai ulkopuolisesti tai molemminpuolisesti jäähdyttämällä kelmukuplaa. Riippumatta jäähdytysmenetelmästä sanotaan kohtaa, jossa sula kelmukupla jähmettyy, "jääkuviolinjaksi". Kupla voidaan sisäpuolisesti jäähdyttää ennestään tunnettujen välineiden avulla (ks. esim. US-patenttia nro 4.115.048). Kelmukupla voidaan jäähdyttää ulkopuolisesti käyttämällä kuplan ympärillä yhtä tai useampaa rengasmaista ilmarenngasta. Ennestään tunnettu tekniikka, jonka mukaan ilmarenkaita käytetään sulan kestomuovikuplan jäähdyttämiseksi, on selitetty esim. US-patenteissa nro 3.867.083; 3.959.425; 3.976.732; 4.022.558 ja 4.118.453, joissa kaikissa on selitetty moninkertaisten rengasmaisten ilmarenkaiden käyttämistä, jolloin nämä renkaat on sovitettu päällekkäin kelmukuplan ympärille. On olemassa välineet ilman puhaltamiseksi kelmukuplaa kohti jokaisesta ilmarenkaasta, ja viereisten ilmarenkaiden väliset välineet puhalletun jäähdytysilman poistamiseksi järjestelmästä.

US-patenttissa nro 3.548.042 on selitetty laite (ja menetelmä) ruiskupuristetun kelmukuplan jäähdyttämiseksi, jossa laitteessa on rengasmaisen ilmarenngas, johon on sovitettu rengasmaisen sisäosa siten, että ilmarenkaaseen puhallettu jäähdytysilma jakautuu kolmeksi komponentiksi:

- 1) alin komponentti, joka on suunnattu kohtisuorasti kelmukuplaa kohti juuri suulakkeen aukon yläpuolella,
- 2) välikomponentti, joka nousee kierukkamaisesti (myötäkelloon) kelmukuplan ympärillä kosketuksessa tämän kanssa, ja
- 3) ylin komponentti, joka virtaa vastakelloon kosketuksessa kelmukuplan kanssa.

US-patenttissa nro 3.568.252 on selitetty rengasmaisen laite kelmukuplan jäähdyttämiseksi, jossa laitteessa on erilliset jäähdytyskammiot, joissa jokaisessa on lovet jäähdytysilman puhaltamiseksi kelmukuplaa kohti, ja lovien

välillä oleva puhalluskammio, joka pysytetään alennetussa paineessa sen imun vaikutuksesta, joka syntyy jäähdytysilmaa ylälovesta puhallettaessa. Tätä pienentyntä painetta voidaan säätää venttiilillä varustettujen ilmantulo-putkien avulla, jotka muodostavat avoilman ja puhalluskammion välisen yhteyden. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää erillisiä jäähdytysrenkaita, joissa jokaisessa on jäähdytysilmalovet, jolloin alimmassa jäähdytysrenkaassa on puhalluskammio, jossa alennettu paine ylläpidetään sen imun vaikutuksesta, joka syntyy jäähdytysilman poistuessa yläpuolisen jäähdytysrenkaan lovasta. Eri jäähdytysrenkaiden välissä on toinen rengas lämpösäteilyn estämiseksi.

Muita kelmukuplaa ulkopuolisesti jäähdyttäviä laitteita on selitetty esim. US-patenteissa nro 3.888.609; 4.115.048 ja uudelleen julkaistussa US-patentissa 29.208.

Kestomuovimateriaaleista, jotka voidaan muotoilla kelmuksi soveltamalla letkumaisen kelmun puhallusmenetelmää, mainittakoon olefiinien, kuten eteenin, propeenin, jne. polymeeraatit. Näistä polymeeraateista pienen tiheyden omaava polyeteeni (toisin sanoen eteenin polymeeraatit, joiden tiheys on noin 0,94 g/cm³ tai tätä pienempi) edustaa valtaosaa siitä kelmumäärästä, joka muotoillaan letkumaisen kelmun puhallusmenetelmää soveltaen. Tavallisesti on pienen tiheyden omaavia eteenin polymeeraatteja aikaisemmin valmistettu kaupallisesti soveltamalla eteenin homopolymeerointia suuressa paineessa (toisin sanoen paineissa, jotka ovat olleet noin 103 MPa ja tätä suuremmat) sekoittaen pitkänomaisissa putkimaisissa reaktoreissa ilman liuotimia mutta vapaita radikaaleja sisältäviä käynnistimiä käyttäen. Viime aikoina on kehitetty pienipaineisia menetelmiä pienen tiheyden omaavien eteenin polymeeraattien valmistamiseksi, ja näillä menetelmillä on merkityksellisiä etuja verrattuna tavanomaisiin suuripaineisiin menetelmiin. Eräs tällainen pienipaineinen menetelmä on selitetty tähän hakemukseen saman hakijan nimissä liittyvissä US-patenttihakemuksissa nro 892.322, jätetty 31.3.1978 ja nro 12.720, jätetty 16.2.1979 (tätä vastaava ulkomainen

hakemus on julkaistu eurooppalaisena patenttijulkaisuna nro 4.647).

Edellä mainituissa, tähän hakemukseen liittyvissä hakemuksissa selitetään pienipaineinen kaasufaasimenetelmä pienen tiheyden omaavien eteenin sekapolymeraattien valmistamiseksi, joiden tiheys on laajoissa rajoissa noin 0,91...noin 0,94 g/cm³ ja sulamis-juoksevuussuhde on noin 22...noin 36, ja joiden jäljellä olevien katalysaattoreiden pitoisuus on suhteellisen pieni ja irtotiheys on suhteellisen suuri. Tämän menetelmän mukaan sekapolymeroidaan eteeni yhden tai useamman C₃...C₈-alfa-olefiinihiilivedyn kanssa erittäin aktiivisen Mg-Ti-kompleksia sisältävän katalysaattorin ollessa läsnä, joka katalysaattori on valmistettu määrättyissä aktivointiolosuhteissa käyttämällä orgaanista alumiiniyhdistettä ja on kyllästetty huokoiseen, inerttiin kanninmateriaaliin. Täten valmistetut sekapolymeraatit (näiden polymeraattien yhteydessä käytetään sanontaa "sekapolymeraatti" myös tarkoittamaan eteenin ja kahden tai useamman sekamonomeerin polymeraatteja) ovat sekapolymeraatteja, jotka valtaosaltaan (vähintään noin 90 mooli-%) sisältävät eteeniä ja lisäksi pienen osan (enintään 10 mooli-%) yhtä tai useampaa C₃...C₈-alfaolefiinihiilivetyä, joissa ei saa olla haarautumaa missään hiilitomissa, joka sijaitsee lähempänä kuin neljäs hiiliatomi. Näiden alfa-olefiini-hiilivetyjen esimerkkeinä mainittakoon propeeni, buteeni-1, hekseeni-1, 4-metyyli-penteeni-1 ja okteeni-1.

Katalysaattori voidaan valmistaa ensin valmistamalla esiseos titaaniyhdisteestä (esim. TiCl₄:sta), magnesiumyhdisteestä (esim. MgCl₂:sta) ja elektroneja luovuttavasta yhdisteestä (esim. tetrahydrofuraanista), esim. liuottamalla titaani- ja magnesiumyhdisteet elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen ja eristämällä esiseos kiteyttämällä. Huokoinen inertti kannin (esim. piidioksidi) kyllästetään tämän jälkeen esiseoksella esim. liuottamalla esiseos elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen ja sekoittamalla kannin liuenneeseen esiseokseen, minkä jälkeen kuivataan liuottimen poistamiseksi. Täten saatu kyllästetty kannin

voidaan aktivoida käsittelemällä aktivaattoriyhdisteellä (esim. alumiinitrietyylillä).

Polymerointimenetelmä voidaan toteuttaa saattamalla mono-merit kaasufaasissa, esim. fluidaatiokerroksessa, kosketukseen aktivoituneen katalysaattorin kanssa noin 30...105 °C:ssa ja pienessä paineessa, joka on enintään noin 7 MPa (esim. noin 1,05...2,45 MPa).

Letkumaisen kelmun puhallus-ruiskupuristusmenetelmää voidaan käyttää kelmun muodostamiseksi pienipaineisista, pienen tiheyden omaavista (LP-LD) eteenin sekapolymeraateista. Niinpä on menetelmä kelmun valmistamiseksi eräästä tällaisesta LP-LD-eteenin sekapolymeraatista selitetty tähän hakemukseen liittyvissä, saman hakijan nimissä olevissa US-patenttihakemuksissa nro 892.324, jätetty 31.3.1978 ja 12.795, jätetty 16.2.1979 (vastaava ulkomailta jätetty hakemus on julkaistu eurooppalaisena patenttijulkaisuna nro 6.110).

On kuitenkin todettu, että saavutetut kelmun valmistusnopeudet sovellettaessa letkumaisen kelmun sellaisia valmistusmenetelmiä, joissa käytetään LP-LD-eteenin sekapolymeraattia ja tavanomaisia jäähdytyslaitteita ja -menetelmiä, ovat pienet verrattuna määriin, jotka voidaan saavuttaa kaupallisissa letkumaisen kelmun puhallusmenetelmissä käyttämällä suuripaineista, pienen tiheyden omaavaa polyeteeniä (HP-LD-polyeteeniä). LP-LD-eteenin sekapolymeraattien ominaisuudet ovat sellaiset, että kaupallisesti hyväksyttäviä suuria kelmun valmistusnopeuksia ei ole saavutettu ilman, että kelmukupla tulee epästabiiliksi. Päinvastoin sanottuna kelmukuplan epästabiilisuusongelmat estävät kaupallisesti toivottavien suurien kelmunvalmistusnopeuksien saavuttamista kelmun puhallus-ruiskupuristusmenetelmissä eteenin LP-LD-sekapolymeraatteja käyttäen.

Tämän ongelman syynä luullaan olevan eteenin LP-LD-sekapolymeraattien käyttäytyminen venytettäessä. Verrattuna tavanomaiseen HP-LD-polyeteeniin ovat eräät eteenin LP-LD-sekapolymeraatit pehmeämpiä ja niiden muodostaman sulatteen lujuus on venytettäessä pienempi. Kun näin ollen

näitä LP-LD- sekapolymeraatteja ruiskupuristetaan suulakkeesta letkumaisen kelmun puhallusmenetelmiä soveltaen, ja jäähdytetään puhaltamalla ilmaa kohti tätä hartsikelmua, ei kelmukupla kykene vastustamaan deformatumista, joka aiheutuu suurempien valmistusnopeuksien suurentuneesta jäähdytystarpeesta. Toisin sanoen syntyy suuremmilla valmistusnopeuksilla kelmukuplan epästabiilisuutta, koska tällaiset nopeudet vaativat suuremman lämpömäärän siirtoa jäähdytyksen yhteydessä, mikä tavallisesti aikaansaadaan suurentamalla jäähdytysilman määrää ja/tai nopeutta, mikä puolestaan muuttaa kelmukuplan muotoa eteenin LP-LD-sekapolymeraattien käyttäytymisen takia kelmua venytettäessä.

Keksinnön kohteena on menetelmä ja laite puhalletun kelmun muotoilemiseksi suurilla tuotantonopeuksilla pienen vetojännityksen alaisina kovettuvista polymeeraateista sekä parannettu menetelmä näistä polymeeraateista muotoillun kelmukuplan jäähdyttämiseksi. Keksinnön mukaisen menetelmän avulla muotoillaan sula kelmukupla pienen vetojännityksen alaisena kovettuvasta polymeeraatista ja jäähdytetään sula kelmukupla saattamalla tämän sulan kelmukuplan ulkosivu kosketukseen jäähdytysväliaineen erillisten rengasmaisten virtojen kanssa, jotka syötetään vähintään kahdesta erillisestä päällekkäin pinotusta rengasmaisesta jäähdytysrenkaasta, jotka on sovitettu kelmukuplan ympärille, ja joiden läpi kelmukupla etenee, jolloin koko tai pääasiallisesti koko jäähdytysrenkaisuun syötetty jäähdytysväliainemäärä lähtee järjestelmästä yhteisen tason kautta, jonka muodostaa viimeinen jäähdytysrengas, jonka läpi kelmukupla etenee. Keksinnön mukaisessa laitteessa on välineet sulan kelmukuplan muotoilemiseksi pienen vetojännityksen alaisena kovettuvasta polymeeraatista ja tämän kelmukuplan saattamiseksi etenemään ja välineet tämän etenevän kelmukuplan jäähdyttämiseksi, joina välineinä on vähintään kaksi erillistä rengasmaista jäähdytysrengasta, jotka on sovitettu tämän etenevän sulan kelmukuplan ympärille, jolloin jokainen jäähdytysrengas on varustettu välineillä jäähdytysväliaineen rengasmaisen virran syöttämiseksi etenevän kelmukuplan ulkosivua kohti, ja edelleen välineet, joiden vaikutuksesta koko tai pääasiallisesti

Kelmu-
muotoilu

koko jäähdytysväliainemäärä lähteen järjestelmästä yhteisen tason kautta, jonka muodostaa viimeinen jäähdytysrengas, jonka läpi kelmukupla etenee.

Kuten seuraavassa lähemmin selitetään, on pienen vetojännityksen alaisena kovettuvalla polymeraatilla venytysviskositeetti-indeksi, joka on enintään noin 4,5, ja joka on määritelty polymeraatin kokonais-Hencky-jännityksen 2 alaisen venytysviskositeetin ja sen kokonais-Hencky-rasituksen 0,2 alaisen viskositeetin suhteena, mitattu venytysnopeudella 1,0 sek-1. Tämä indeksi on sen asteen mitta, johon asti polymeraatissa esiintyy kovettumista jännityksen alaisena (toisin sanoen viskositeetin suurenemista vetojännityksen suuretessa). Niinpä tavanomaisella HP-LD-polyetyleenillä esiintyy ajan mittaan deformaation jälkeen kiihtyvä kovettuminen jännityksen alaisena, kun taas eteenin eräillä LP-LD-kopolymeraateille on ominaista pieni tai paljon pienempi kovettuminen vetojännityksen alaisena. Polymeraatit, joille on ominaista venytysviskositeetti-indeksi, joka on enintään noin 4,5, ovat esim. niitä eteenin ja C₃...C₈-alfa-olefiini-hiilivetyjen LP-LD-sekapolymeraatteja, jotka on selitetty em. tähän liittyvissä US-hakemuksissa.

Keksintö selitetään seuraavassa lähemmin oheisten kaaviolisten piirustusten perusteella.

Kuvio 1 esittää kaaviollisesti letkumaisen kelmun keksinnön mukaisen puhallus-ruiskupuristusmenetelmän soveltamista kahta jäähdytysrengasta käyttäen.

Kuvio 2 esittää tavanomaisen HP-LD-polyeteenin venytysviskositeettia ja eteenin LP-LD-sekapolymeraattien venytysviskositeetteja.

Kuvio 3 näyttää yksityiskohtaisemmin keksinnön mukaan käytettäviä jäähdytysrenkaita.

Kuvio 4 näyttää jäähdytysrenkaan erästä toista tyyppiä, jota voidaan käyttää keksintöä sovellettaessa.

Kuvio 5 esittää päältä päin jäähdytysrengasta, jota keksinnön mukaan voidaan käyttää toisena jäähdytysrenkaana.

Kuvio 6 esittää kuvion 5 mukaista jäähdytysrengasta kuvion 5 viivan 6-6 kohdalta tehtynä leikkauksena.

Selityksen helpottamiseksi keksintö selitetään tässä viittaamalla pienen vetojännityksen alaisina kovettuviin polymeraatteihin, joina ovat eteenin pienessä paineessa polymeroidut, pienen tiheyden omaavat sekapolymeraatit. Tällä ei kuitenkaan ole tarkoitus rajoittaa keksintöä. Kuten seuraavassa lähemmin selitetään, voidaan keksintöä yleisesti soveltaa pienen venytysjännityksen alaisina kovettuviin polymeraatteihin, joiden venytysviskositeettiindeksi on enintään noin 4,5. Pienessä paineessa polymeroidut, pienen tiheyden omaavat eteenin sekapolymeraatit esitetään tällaisten pienen vetojännityksen alaisina kovettuvien polymeraattien eräänä esimerkkinä.

Letkumaisen kelmun puhallus-ruiskupuristusmenetelmää sovellettaessa ruiskupuristetaan sula polymeraatti rengasmaisen suulakkeen läpi sulan letkun muodostamiseksi, jota painekaasulla täytettynä tämän alan tekniikassa sanotaan kelmukuplaksi. Kelmukupla jäähdytetään ja litistetään ja kelataan sitten tavallisesti litteänä rullille. Kelmuletku voidaan valinnaisesti halkaista ennen rullalle kelaamista. Tällaisen menetelmän avulla valmistettujen kelmujen paksuudet voivat olla laajoissa rajoissa, riippuen kulloinkin käytetystä polymeraatista ja lopullisen käytön asettamista vaatimuksista. Eteenin pienessä paineessa polymeroituja, pienen tiheyden omaavia sekapolymeraatteja käytettäessä voidaan letkumaista kelmua puhallus-ruiskupuristettaessa valmistaa kelmuja, joiden paksuudet ovat rajoissa noin 0,0025 mm...noin 0,51 mm, vaikka useimmat näistä sekapolymeraateista valmistetut kelmut lankeavat rajoihin noin 0,013 mm...noin 0,2 mm, edullisesti noin 0,013 mm...noin 0,051 mm. Kuten tavanomaisissa letkumaisen kelmun puhallus-ruiskupuristusmenetelmissä, muodoste-

taan ja pysytetään kelmukupla puhaltamalla letkumaisen kelmun sisään painekaasua (esim. ilmaa tai typpeä). Kaasun paine säädetään siten, että ruiskupuristettu letkumainen kelmu saavuttaa halutun laajenemisasteen. Laajenemisaste eli ns. puhallussuhde, joka mitataan täysin laajentuneen letkun kehän ja suulakerenkaan kehän suhteena, voi olla rajoissa noin 1:1...noin 6:1, edullisesti noin 1:1...noin 4:1.

Eteenin LP-LD- sekapolymeraattien venytyssuhdeominaisuudet ovat erinomaiset. Venytyssuhde, joka määritellään suulakeraan suhteena kelmun paksuuden ja puhallussuhteen tuloon, pidetään rajoissa noin > 2 ...noin > 250 , edullisesti > 25 ...noin < 150 . Erittäin ohuita kelmuja voidaan valmistaa suurella venytyssuhteella näistä sekapolymeraateista siinäkin tapauksessa, että sekapolymeraatti on suuresti saastunut vieraililla hiukkasilla ja/tai geelillä. Ohuita kelmuja, joiden paksuus on suurempi kuin noin 0,013 mm, voidaan käsitellä siten, että niiden lopullinen konesuuntainen piteneminen on suurempi kuin noin 400%...noin 700%, ja poikittaissuuntainen piteneminen on suurempi kuin noin 500%...noin 700%. Lisäksi nämä kelmut eivät ole repeäviä. Repeävyydellä tarkoitetaan laatusuuretta, joka kuvaa kelmun lovi-repäisykäyttäytymistä suurilla deformatumisnopeuksilla. Tämä on eräiden kelmutyyppien eräs lopullista käyttöä kuvaava ominaisuus, jota ei täysin ymmärretä perusluonteeltaan.

Kun eteenin LP-LD-sekapolymeraatti lähtee rengasmaisesta suulakkeesta, jäähtyy puriste ja sen lämpötila laskee sen sulamispisteen alapuolelle, jolloin se jähmettyy. Puristeen optiset ominaisuudet muuttuvat kiteytymisen esiintyessä, jolloin muodostuu jääkuviolinja. Tämän jääkuviolinjan sijainti rengasmaisen suulakkeen yläpuolella on sekapolymeraattikelmun jäähtymisnopeuden mitta. Tällä jäähtymisnopeudella on sangen korostunut vaikutus tällä tavoin valmistetun kelmun optisiin ominaisuuksiin ja sitä voidaan säätää säätämällä kelmukuplan jäähdyttämiseen käytetyn jäähdytysväliaineen nopeutta ja/tai lämpötilaa, kuten on lähemmin selitetty tähän hakemukseen liittyvissä US-hake-

muksissa nro 892.324 ja 12.795.

Tässä käytetyllä sanonnalla "eteenin pienpaineisilla ja pienen tiheyden omaavilla sekapolymeraateilla" (josta käytetään lyhennettä eteenin LP-LD-sekapolymeraattit) tarkoitetaan sekapolymeraatteja, joissa on vähintään noin 90 mooli-% eteeniä ja enintään noin 10 mooli-% vähintään yhtä C₃...C₈-alfa-olefiini-hiilivedyn sekamonomeeriä (esim. propeenä, buteeni-1:ä, hekseeni-1:ä, 4-metyyli-penteeni-1:ä ja okteeni-1:ä), jotka sekapolymeroidaan pienessä paineessa (esim. noin 1,0...2,4 MPa). Tällaisten sekapolymeraattien tiheys on tavallisesti enintään noin 0,94 g/cm³, tyypillisesti noin 0,91...noin 0,94 g/cm³. Lisäksi näiden sekapolymeraattien molekyyllipainojen jakautuma yleensä on ahtaissa rajoissa (M_w/M_n) noin 2,7...4,5. Eräs menetelmä tällaisten sekapolymeraattien valmistamiseksi on lähemmin selitetty em. tähän hakemukseen liittyvissä US-patenttihakemuksissa nro 892.322 ja 12.720, joihin hakemuksiin tässä viitataan lähempää selitystä varten.

Keksinnön mukaan voidaan käyttää ennestään tunnettuja ruiskupuristuslaitteita ja -menetelmiä, jotka soveltuvat käytettäväksi eteenin LP-LD-sekapolymeraattien yhteydessä. Näistä laitteista mainittakoon esim. kaupan saatavat ruiskupuristimet, suulakkeet, litistämisvälineet, puristusrullat ja kelausrullat, jne. Lisäksi kelmuun voidaan ennestään tunnetun käytännön mukaan lisätä erilaisia tavanomaisia lisäaineita, kuten liukuaineita, takertumista estäviä aineita ja hapetuksen estoaineita.

LP-LD-sekapolymeraatteihin voidaan lisäksi lisätä heterogeenisiä ytimenmuodostusaineita näistä sekapolymeraateista muodostetun kelmun optisten ominaisuuksien parantamiseksi.

HD-LD-polyeteenien vastakohtana, joiden optiset ominaisuudet ensikädessä riippuvat reologisista tekijöistä, riippuvat eteenin LP-LD-sekapolymeraattien optiset ominaisuudet kiteytymisilmiöistä. Mainitut heterogeeniset, ytimiä muodostavat lisäaineet toimivat lisäpaikkoina kiteytymisen käynnistämiseksi näissä sekapolymeraateissa. Täten saavutetaan kiteytymis- ja ytimenmuodostumisnopeuden

suurenemista ja kiteytymislämpötilan nousua sekä pienien pallomaisten kohtien vähenemistä. Näistä heterogeenisista, ytimiä muodostavista lisäaineista mainittakoon suuripintainen piidioksidi, hiilimusta, ftalosyaniinivihreä- ja ftalosyaniinisininen-pigmentti. Näitä lisäaineita käytetään noin 2,5...noin 2000 miljoonasosaa suuruisina määrinä. Keksinnön mukainen menetelmä ja laite soveltuu yleisesti sellaisia polymeraatteja varten, joilla on pieni vetojännityksen alainen kovettuminen, kuten määrättyjä eteenin LP-LD-sekapolymeraatteja varten. Määrä, johon asti polymeraateille on ominaista pienen vetojännityksen alainen kovettuminen, voidaan mitata mittaamalla venytysviskositeetti. Polymeraatin venytysviskositeetti voidaan mitata useiden koemenetelmien avulla (ks. esim. julkaisua J.L. White, Report No 104 of the Polymer Science and Engineering Department, University of Tennessee, Knoxville. Tässä käytetyllä sanonnalla "venytysviskositeetti" tarkoitetaan venytysviskositeettia, joka on määritetty soveltamalla vakiovenytysnopeuden käyttöön perustuvaa menetelmää, käyttämällä esim. menetelmää ja laitetta, joka on selitetty julkaisussa M.T.Shaw, "Extensional Viscosity of Melts Using a Programmable Tensile Testing Machine", Proceedings, VIIth International Congress on Rheology, 1976. Mainituksa Shaw-viitteessä selitetyllä tavalla käytetään tässä menetelmässä servo-ohjattua "Instron tensile testing machine"-tyyppistä laitetta. Silikoniöljykylpyyn upotetun sulan polymeraattirenkaan päät erotetaan toisistaan kiihtyvällä nopeudella seuraavan yhtälön mukaan:

$$L(t) = L_0 \exp (\dot{\epsilon} t)$$

jossa

$L(t)$ = leukojen välinen etäisyys ajankohtana t

L_0 = leukojen välinen alkuperäinen etäisyys

$\dot{\epsilon}$ = venytysnopeus (sek⁻¹), joka on vakio

t = aika (sekunteja)

Voimansiirtolaite mittaa kuormituksen deformatumisen aikana. Venytysviskositeetti lasketaan jakamalla rasitus venytysnopeudella ja määritetään siirtymän eli ajan funk-

tiona deformatumisen aikana, lämpötilan ollessa noin 150 °C.

Soveltamalla tätä tekniikkaa ja deformatoitaessa tavanomaisia HP-LD-polyeteenisulatteita havaitaan viskositeetin suurenevan kiihtyvällä nopeudella ajan logaritmin funktiona. Kuvio 2 näyttää tätä käyttäytymistä suuressa paineessa polymeroidulle LD-polyeteenillä, jonka sulamisindeksi on 0,65 ja tiheys on 0,92 g/cm³. Kuvio 2 havainnollistaa tämän materiaalin venytysviskositeettia kolmella eri venytysnopeudella (kuten kuvion 2 kolmet pisteviivaiset käyrät näyttävät). Tällaisen tavanomaisen HP-LD-polyeteenin kovettuminen vetojännityksen alaisena suurenee sitä mukaa kun venytysnopeus suurenee.

Eräillä eteenin LP-LD-sekapolymeraateilla on pieni kovettuminen vetojännityksen alaisina, kun venytysnopeudet ovat pienet. Kuvion 2 kokoviivoin piirretyt käyrät näyttävät, että kovettuminen tehostuu suurilla venytysnopeuksilla, vieläkin enemmän pienen sulamisindeksin omaavilla hartseilla, mutta ei siinä määrin kuin on havaittavissa tavanomaisten HD-LD-polyeteenien yhteydessä. Lisäksi on ahtaissa rajoissa olevan molekyylipainojakautuman omaavilla eteenin LP-LD-sekapolymeraateilla pienempi taipumus kovettumiseen vetojännityksen alaisina kuin samanlaisilla eteenin sekapolymeraateilla, joiden molekyylipainojakautuma on laajemmissa rajoissa.

Pienen vetojännityksen alaisina kovettuvat polymeraatit voidaan määritellä polymeraateiksi, joiden venytysviskositeetti-indeksi on enintään noin 4,5. Tämä indeksi on polymeraatin kokonais-Hencky-rasituksen = 2 määrätyn venytysviskositeetin suhde venytysviskositeettiin, joka on määrätty kokonais-Hencky-rasituksen 0,2 alaisella venytysviskositeetilla, jotka molemmat on määritetty venytysnopeudella 1,0 sek-l. Nämä viskositeettiarvot voidaan mitata suoraan tai saada sopivasta viskositeettikäyrästä, kuten kuviosta 2. Kuvion 2 näyttämällä tavalla voidaan kokonaisrasitus saada kertaamalla esitetty venytysmäärä ja vastaava aika, koska kokeessa sovelletaan vakiona pysyvää

venytysnopeutta. Hencky-rasituksen määritelmä on esitetty julkaisussa J.M. Dealy, "Extensional Rheometers for Molten Polymers; A Review", Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 4(1978) 9-21. Vaikka näihin pienen vetojännityksen alaisina kovettuviin polymeraatteihin kuuluvat nekin polymeraatit, joiden edellä määritelty venytysviskositeetti-indeksi on enintään noin 4,5, käytetään edullisesti kuitenkin sellaisia polymeraatteja, joiden venytysviskositeetti-indeksi on enintään noin 3,5.

C₃...C₈-alfa-olefiini-hiilivedyistä tehtyjen eteenin LP-LD-sekapolymeraattien venytysviskositeetti-indeksi on yleensä pienempi kuin noin 4,5. Niinpä on pienessä paineessa polymeroidun eteenin ja buteeni-1:n sekapolymeraatin venytysviskositeetti-indeksi = 2,3, kun tämä polymeraatin sulamisindeksi on 2,0 ja tiheys on 0,918 g/cm³. Samoin on sellaisen pienessä paineessa polymeroidun eteenin ja buteeni-1:n sekapolymeraatin venytysviskositeetti-indeksi = 2,6, kun tämän sekapolymeraatin sulamisindeksi on 1,0 ja tiheys on 0,918 g/cm³. Vertailuna mainittakoon, että tavanomaisen suuressa paineessa polymeroidun LD-polyeteenin venytysviskositeetti-indeksi on 7,7, kun tämän polyeteenin sulamisindeksi on 2,0 ja tiheys on noin 0,918 (tätä polyeteeniä valmistaa Union Carbide Corp. tavaramerkiksi DYNH-9).

Kuvio 1 havainnollistaa kaaviollisesti letkumaisen kelmun puhallus-ruiskupuristusmenetelmän erästä osaa, jossa menetelmässä sovelletaan keksinnön mukaisia keinoja sulan kelmukuplan jäähdyttämiseksi. Tämä sula kelmukupla 10 ruiskupuristetaan rengasmaisen suulakkeen 11 huulien 12 välistä pystysuunnassa ylöspäin näytetyllä tavalla, vaikka tämä kupla myös voidaan ruiskupuristaa alaspäin tai jopa sivulle päin. Vastavirranpuoleista laitetta (esim. ruiskupuristinta, jne) ei ole näytetty, mutta tavanomaista menetelmää ja laitetta voidaan käyttää polymeraattimateriaalin sulattamiseksi ja sen saattamiseksi etenemään rengasmaiseen suulakkeeseen 11. Ei myöskään ole näytetty myötävirranpuoleista laitteistoa (esim. litistäviä välineitä, kelausrullia, jne), mutta kelmun käsittelyyn voi-

daan käyttää tavanomaisia laitteita ja menetelmiä. Sula kelmukupla 10 jäähdytetään ilmalla tai muulla väliaineella, joka puhalletaan kelmukuplan ulkokehää kohti kahden jäähdytysrenkaan 13 ja 14 kautta. Ilmajäähdytyksen seurauksena muodostuu jääkuviolinja 16. Tämän jääkuviolinjan korkeus suulakkeen yläpuolella riippuu ensikädessä nopeudesta, jolla kelmukuplaa jäähdytetään, ja tätä korkeutta voidaan vaihdella säätämällä jäähdytysnopeutta. Alapuoliossa jäähdytysrenkaassa 13 voi olla ilman poikkeuttimet 16a renkaan läpi virtaavan ilman säätämiseksi ja jakamiseksi. Molemmat jäähdytysrenkaat 13 ja 14 ovat muodoltaan rengasmaiset, ja kumpikin kehittää rengasmaisen ilmavirran, joka ympäröi ja jäähdyttää etenevää kelmukuplaa 10, kuten ilmavirtausta kuvaavilla nuolilla on näytetty kuviossa 1.

Alapuolista jäähdytysrengasta 13 sanotaan myös ensimmäiseksi jäähdytysrenkaaksi, koska se nopeasti jäähdyttää kelmukuplan lämpötilaan, jossa kupla voi kestää yläpuoliossa jäähdytysrenkaasta 14 tulevan jäähdytysilman tulematta epästabiiliksi. Toisin sanoen ensimmäisestä jäähdytysrenkaasta puhalletun ilman jäähdyttämän kelmukuplan venytysviskositeetti tulee riittävän suureksi kestämään muotoaan muuttamatta toisesta jäähdytysrenkaasta puhalletun ilman suurempia nopeuksia. Yläpuolinen jäähdytysrengas 14 kehittää toisen rengasmaisen jäähdytysilmavirran kohti etenevää kelmukuplaa 10 jääkuviolinjan 16 alapuolella olevassa kohdassa. Kuvion näyttämällä tavalla käytetään levyä 15 tai muuta sellaista välinettä yläpuolisen ja alapuolisen jäähdytysrenkaan 13 ja 14 välisen tilan sulkemiseksi siten, että koko tai likimain koko molempiin jäähdytysrenkaisiin syötetty jäähdytysilmamäärä poistuu järjestelmästä yläpuolisen jäähdytysrenkaan 14 ylimmässä osassa olevan yhteisen tason kautta. Keksintöä sovellettaessa voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa välinettä jäähdytysrenkaiden välisen tilan sulkemiseksi. Siinä tapauksessa, että käytetään useampia kuin kahta jäähdytysrengasta, on jokaisen viereisen jäähdytysrengasparin välinen tila suljettava sopivalla tavalla siten, että koko tai

milteinpä koko jäähdytysilmamäärä poistuu viimeisen jäähdytysrenkaan ylimmän osan luona yhteisen tason kautta.

Kuvio 3 havainnollistaa yksityiskohtaisemmin keksinnön mukaista menetelmää ja laitetta, jossa käytetään kahta erillistä jäähdytysrengasta letkumaisen kelmun puhallusruiskupuristusmenetelmän avulla muodostetun etenevän kelmukuplan jäähdyttämiseksi. Kuvion 3 mukaan ruiskupuristetaan sulaa kelmukuplaa 20 suulakkeen 22 huulen 21 kohdalta pystysuunnassa ylöspäin. Yleisesti numeroilla 23 ja 24 merkityt jäähdytysrenkaat jäähdyttävät etenevää kelmukuplaa. Alapuolisessa eli ensimmäisessä jäähdytysrenkaassa 23 on yleensä yläkappale 36, keskikappale 35 ja alakappale 34, jotka rajoittavat jäähdytysväliaineen kanavat A ja B. Venttiiliä 28 voidaan käyttää aukon 29 sulkemiseksi siten, että jäähdytysväliaine, esim. ilma, ei pääse virtaamaan jäähdytyskanavaan B. Kuviossa 3 venttiili 28 on näytetty avoasennossa siten, että jäähdytysväliaine pääsee virtaamaan alimman jäähdytyskanavan B, ala-aukon 32 kautta ja alahuulen 30 ylitse kosketukseen etenevän kelmukuplan 20 kanssa. Jäähdytysilma virtaa myös yläpuolisen jäähdytyskanavan A kautta, poikkeutuu kaarevan kappaleen 31 vaikutuksesta, etenee yläaukon 33 läpi, poikkeutuu ylähuulen 36a vaikutuksesta ja joutuu kosketukseen etenevän kelmukuplan 20 kanssa.

Yläpuolisessa jäähdytysrenkaassa 24 on ylälevy 38 ja alalevy 37, jotka kannattavat vastaavasti ylähuulta 40 ja alahuulta 39, jotka yhdessä muodostavat aukon 41, jonka läpi jäähdytysväliaine virtaa kosketukseen etenevän kelmukuplan 20 kanssa. Jäähdytysväliaine, esim. ilma, syötetään näytetyllä tavalla jäähdytysrenkaaseen 24 kanavan 42 aukosta 43.

Kuvion 3 näyttämä jäähdytysrengas 23 on säädettävissä monella tavoin. Kuten edellä mainittiin, voidaan venttiiliä 28 käyttää jäähdytyskanavan B sulkemiseksi osittain tai täydellisesti. Lisäksi voidaan yläkappaletta 36 siirtää pystysuunnassa ylähuulen 36a korkeuden ja jäähdytyskanavan A raon säätämiseksi. Lisäksi voidaan käyttää

välineitä (ei näytetty) koko jäähdytysrenkaan 23 säätämiseksi pystysuunnassa kohti pintaa 25a ja poispäin tästä pinnasta, jonka suulakkeen 22 pinnassa oleva syvennys muodostaa siten, että tuuletustila 26a voidaan avata tai sulkea. Jos tila 26a on auki, voidaan osa ala-aukosta 32 lähtevästä ilmasta tuulettaa pois saattamalla se virtaamaan alahuulen 30 ja suulakkeen pinnan 25b välisen raon kautta suulakkeen syvennykseen ja sitten tilan 26a kautta.

Sellaiset tekijät, kuten käytettyjen jäähdytysrenkaiden muoto ja koko, niiden vastaavien huulien muodot ja jäähdytysrenkaiden välinen etäisyys voidaan valita ja säätää seuraavassa selitettävällä tavalla etenevän kelmukuplan jäähtymisnopeuden ja stabiliteetin säätämiseksi. Edullisesti käytetään sellaisia huulimuotoja, jotka eivät saata jäähdytysväliainetta virtaamaan kohtisuorasti kohti etenevää kelmukuplaa.

Jäähdytysrenkaisiin voidaan syöttää ilmaa yhteisestä lähteestä tai erillisistä lähteistä, miten vaan halutaan. Käytettäessä kuvion 1 kaaviollisesti näyttämällä tavalla kahta jäähdytysrengasta, tulee alapuolinen jäähdytysrengas syöttämään suurimman osan koko siitä ilmamäärästä, joka puhalletaan kohti sulaa kelmukuplaa. Lähemmin määriteltynä voidaan toisen jäähdytysrenkaan läpi syötettyä ilmamäärää vaihdella rajoissa 25...75% koko jäähdytysilmamäärästä, riippuen kelmukuplan lämpötilasta, jäähdytysilman lämpötilasta ja nopeudesta, jne. Yleensä kestävät pienen vetojännityksen alaisina kovettuvista polymeraateista muodostetut kelmukuplat alemmilla lämpötiloilla suurempia ilman nopeuksia tulematta epästabiileiksi. Näin ollen voidaan keksinnön mukaan ylä- ja alajäähdytysrenkaisiin syötetyn jäähdytysilman suhteellisia määriä ja nopeuksia säätää siten, että saadaan stabiili kelmukupla. Lämpötilamittaukset näyttävät, että ensimmäinen jäähdytysrengas jäähdyttää eteenin LP-LD-sekapolymeraatista muodostettua kelmukuplaa noin 28...38 °C sulatteen siitä lämpötilasta, joka suurentaa venytysviskositeettia ja jäykkyyttä karkeasti sanottuna 80...100%. Nämä tiedot pyrkivät tukemaan ajatusta monivaiheisesta jäähdyttämisestä, jossa sulaan kelmukuplaan kohdistetaan ensimmäisessä jäähdytysrenkaassa

suhteellisen pienen nopeuden ja pienen pyörteisyyden omaava ilmavirta, joka kehittää jäähdytyksen, joka riittää kelmukuplan sulatteen lujuusominaisuuksien suurentamiseksi tasolle, joka epästabiilisuusongelmia aiheuttamatta kestää toisesta jäähdytysrenkaasta tulevan suuren nopeuden ja pyörteisyyden omaavan jäähdytysilmavirran ilman deformaatiota. Tämän ilmavirtojen yhdistelmän todettiin myös kehittävän pienen alipaineen (suuruusluokkaa 22 Pa), jäähdytysrenkaiden välisessä suljetussa kammiassa. Tästä syntyvät painevoimat pyrkivät työntämään kelmukuplaa ulospäin tässä kammiassa, mikä vähentää kelmun lepattelua ja täten aikaansaa stabiloivan vaikutuksen. Lisäksi kelmukuplan halkaisija pienenee sisäänpäin kuplan siirtyessä toisen jäähdytysrenkaan läpi, jossa esiintyy toinen venturialue. Tämän jälkeen seuraa tyypillinen laajeneminen toisen ilmarenkaan yläpuolella ja jatkuva jäähtyminen.

Jäähdytysilma jäähdytetään tavanomaisesti. Niinpä eteenin LP-LD-sekapolymeraatteja käsiteltäessä jäähdytysilma edullisesti jäähdytetään noin 4...15 °C:een. Tällaista jäähdytettyä ilmaa käytettäessä kelmukupla jäähtyy nopeammin niin, että voidaan käyttää haluttuja suurempia valmistusnopeuksia. Käytettäessä ainoastaan kahta jäähdytysrengasta, kuten kuviossa 1 on kaaviollisesti näytetty, voidaan jäähdytettyä jäähdytysilmaa syöttää alarenkaaseen noin 335...670 l/min/cm suulakkeen halkaisijaa, ja yläpuoliseen ilmarenkaaseen noin 321...559 l/min/cm suulakkeen halkaisijaa.

Eteenin LP-LD-sekapolymeraatteja käsiteltäessä sula kelmukupla yleensä lähtee suulakkeesta noin 193...249 °C:n lämpötilan omaavana, ja edullisesti sen lämpötila on noin 193...232 °C. Lämpötilan ollessa liian alhainen suurenee vaara hartsikelmun repeämisestä ja lämpötilan ollessa yli noin 249 °C suurenee vaara polymeraatin laadun huononemisesta. Hartsin minimilämpötila on sen sulamisindeksin funktio, jolloin pienemmän sulamisindeksin omaavat hartsit vaativat korkeampia käsittelylämpötiloja.

Kuten edellä mainituissa tähän hakemukseen liittyvissä US-hakemuksissa nro 892.324 ja 12.795 on selitetty, voidaan eteenin LP-LD-sekapolymeraatteja muotoilla kelmuksi ilman sulatteen murtumista soveltamalla letkumaisen kelmun puhallus-ruiskupuristusta ja käyttämällä suulaketta, jonka rako on suurempi kuin noin 1,27 mm. Tämän keksinnön mukaisen menetelmän yhteydessä voi suulakkeen rako olla suuruusluokkaa noin 1,3...noin 3,8. Eteenin LP-LD-sekapolymeraatteja voidaan myös muotoilla kelmuksi soveltamalla letkumaisen kelmun puhallus-ruiskupuristusmenetelmä ja käyttämällä suulakkeen rakoja, jotka ovat pienemmät kuin 1,3 mm. Nykyään edullisimpina pidetyt suulakkeen huulen muodot on selitetty saman hakijan nimissä olevassa, tähän hakemukseen liittyvässä US-hakemuksessa nro 99.061, jätetty 12.12.1979. Kuten tässä on selitetty, muodostaa suulakkeen huuli ja/tai sulan polymeraatin kanssa kosketuksessa oleva suulakkeen sileä pinta divergoivan tai konvergoivan kulman suulakkeen läpi virtaavan sulan polymeraatin virtausakselin kanssa. Tällaiset muodot vähentävät sulatteen murtumista kelmutuotteessa.

Keksinnön mukaisia menetelmiä voidaan käyttää kuplan normaalin muodon pysyttämiseksi ruiskupuristetussa kelmukuplassa, toisin sanoen sileän profiilin pysyttämiseksi, jossa on mahdollisimman vähän pullistumia ja kutistumia. Riippuen kulloinkin käsiteltävästä hartsista, suulakkeen ja sen raon koosta ja valmistusnopeudesta, voi olla välttämätöntä suorittaa jossain määrin kokeilukäyttöjä jäähdytysrenkaiden optimimuodon saavuttamiseksi siten, että saavutetaan kelmukuplan optimimuoto. Seuraavassa esitettävien päätelmien perusteella kykenee tämän alan ammattimies saavuttamaan halutun kuplamuodon.

Yleensä voidaan keksinnön mukaisena ensimmäisenä eli alimpana jäähdytysrenkaana käyttää tavanomaista kaupan saatavaa ilmarengasta. Samoin voidaan keksinnön yläpuolisena eli toisena jäähdytysrenkaana käyttää tavanomaisia ilmarenkaita. Lisäksi on todettu, että keksinnön mukainen toinen jäähdytysrengas voi olla suhteellisen yksinkertaisesta rakennetusta, kuten kuvion 3 näyttämä, ja seuraavassa

yksityiskohtaisemmin selitettävä jäähdytysrengas 24. Näitä yksinkertaisia rakenteita voidaan myös käyttää keksinnön ensimmäisenä eli alimpana jäähdytysrenkaana. Voidaan myös käyttää kahta jäähdytysrengasta.

Keksinnön mukaan ensimmäisenä jäähdytysrenkaana käytettävät kaupan saatavat ilmarenkaat voivat olla esim. sellaisia, joita valmistaa Gloucester Engineering Co, Inc. (esim. sarjan 700-mallit) ja renkaat, joita toimittaa Filmaster. Nämä ilmarenkaat voivat olla joko yhden ainoan aukon omaavaa tyyppiä tai ns. kaksoishuulimallia. Aukon eli rakojen koko voi olla kiinteä tai säädettävä, riippuen kulloinkin käytetyn ilmarenkaan mallista. Kaksoishuulisia ilmarenkaita pidetään edullisimpina kuin yksiaukkoisia tyyppinä.. Kuvio 3 näyttää erästä edullista, säädettävällä raolla varustettua kaksoishuulista ilmarenkasta, jota myy Gloucester (Gloucester-mallina 708, jossa on kaksoishuuliset sisäänpantavat osat). Kuvion 3 näyttämää venttiiliä 28 voidaan säätää alakanavan B ja aukon 32 läpi virtaavan jäähdytysilmamäärän säätämiseksi. Samoin voidaan yläkappaletta 36 nostaa tai laskea pystysuunnassa yläaukon eli raon 33 koon säätämiseksi. Tällä saavutetaan tietenkin samanaikaisesti ylähuulen 36a korkeuden suurentaminen tai lyhentäminen.

Kuvio 4 näyttää säädettävällä raolla varustetun kaksoishuulisen ilmarenkaan erästä toista tyyppiä, jota keksinnön mukaan voidaan käyttää ensimmäisenä jäähdytysrenkaana. Tätä ilmarenkastyyppiä valmistaa kaupallisesti Filmaster. Kuvion 4 näyttämällä tavalla kelmukupla 50 ruiskupuristetaan suulakkeen 52 huulelta 51 pystysuunnassa ylöspäin, kuten kuviossa on esitetty. Ilmarenkasta 53 käytetään jäähdytysilman puhaltamiseksi ruiskupuristetun kelmukuplan ulkokehää kohti. Kuvion 4 nuolet näyttävät ilmavirran suunnan. Ilmarenkaassa 53 on yläkappale 54, jossa on ylähuuli 60, pystysuunnassa säädettävä keksikappale 55, joka päättyy kaarevaan kappaleeseen 58, ja pohjakappale 56, jossa on alahuuli 59. Jäähdytysväliainetta, kuten ilmaa, puhalletaan jäähdytyskanavan 61 kautta sopivien puhaltimien avulla (ei näytetty). Osa ilmavirrasta poik-

keutuu ylöspäin kaarevan kappaleen 58 vaikutuksesta aukon 57 kautta kosketukseen kelmukuplan 50 kanssa. Tämä ilma kanavoidaan kosketukseen kelmukuplan 50 kanssa ylähuulen 60 avulla. Kanavasta 61 tulevan jäähdytysilman jäljellä oleva osa poikkeutetaan keskikappaleessa 55 olevan aukon 62 läpi kanavaan 63, jossa se poikkeutuu ylöspäin alahuulen 59 vaikutuksesta aukon 68 läpi kosketukseen kelmukuplan 50 kanssa. Keskikappale 55 voidaan säätää pystysuunnassa esim. kierteiden 57 avulla, jotka yhdistävät keskikappaleen 55 ja pohjakappaleen 56. Keskikappaleen 55 alapinnan 55a ja pohjakappaleen 56 yläpinnan 56a väliin muodostuvaa rakoa voidaan täten säätää. Kuviossa 4 on ilmarenkas 53 näytetty kannatettuna (ei näytettyjen välineiden avulla) suulakkeen 52 yläpinnan 65 yläpuolella niin, että suulakkeen yläpinnan 65 ja ilmarenkaan 53 alapinnan 66 väliin muodostuu kanava 64. Tämä vaikuttaa siten, että osa aukon 68 läpi virtaavasta ilmasta tulee imetyksi alaspäin kelmukuplan 50 ja alahuulen 59 välistä ja sitten tilan 64 kautta jäähdytysjärjestelmästä poistulettavaksi, kuten kuvion 4 nuolet näyttävät. Ei ole välttämätöntä, että ensimmäinen jäähdytysrenkas on erillään suulakkeen yläpinnasta. Riippuen ensimmäisen ilmarenkaan huulen muodosta, voidaan tämä rengas sovittaa suoraan suulakkeen yläpinnalle tai syvennykseen, joka on tehty tähän pintaan, kuten seuraavassa selitetään.

Keksinnön ensimmäisenä jäähdytysrenkaana voidaan käyttää muita kaupan saatavia ilmarenkaita tai kuvion 3 jäähdytysrenkaan 24 tyyppiä olevaa jäähdytysrengasta, ja voidaan myös käyttää sellaisia renkaita, joissa on ainoastaan yksi aukko jäähdytysilmaa varten. Tähän tarkoitukseen voidaan myös käyttää muita samankaltaisia säädettävän raon omaavia kaksoishuulisia ilmarenkaita. Keksinnön toisena eli yläpuolisena jäähdytysrenkaana voidaan käyttää kaupan saatavaa yksiaukkoista ilmarenkasta, esim. niitä renkaita, joita on kaupan saatavissa toiminimeltä Sterling Extruder tai Victor Engineering.

Keksinnön mukaan käytetään normaalisti yläpuolisena eli toisena jäähdytysrenkaana yksiaukkoista ilmarenkasta.

Näissä ilmarenkaissa on tavallisesti pystysuunnassa säädettävät huulet ylähuulen pohjan ja ilmakehän pohjapinnan välisen pystyraon säätämiseksi. Tällä tavoin voidaan säätää tällaisen ilmarenkaan läpi syötetyn ilman nopeutta ja määrää.

Sen sijaan, että keksinnön mukaan käytetään kaupan saatavaa ilmarenkasta, voidaan myös käyttää kuvioiden 5 ja 6 näyttämää tyyppiä olevaa yksinkertaisempaa ja hinnaltaan halvempaa laitetyyppiä. Kuvioiden 5 ja 6 mukaan on jäähdytysrenkaassa 70 yläpuolinen rengasmainen levy 71 ja alapuolinen rengasmainen levy 72, joita ympäröi ympyrämainen kaulus 73, joka yhdistää nämä levyt toisiinsa. Ylälevyn 71 rengasmaiseen aukkoon on kiinnitetty ylähuuli 76, joka voi olla pystysuunnassa säädettävä, esim. sopivien kierrelaitteiden avulla. Samoin on alahuuli 77 kiinnitetty pohjalevyyn 72 näytetyllä tavalla, ja tämä alahuuli muodostaa yhdessä ylähuulen 76 kanssa rengasmaisen aukon eli vaakasuoran raon 78. Jos ylähuuli 76 on pystysuunnassa säädettävä, voidaan pystyrakoa 79 myös säätää haluttujen mittojen mukaan. On olemassa joukko pystykanavia 74, joiden aukot 75 ovat yhteydessä jäähdytysrenkaan 70 sisätilaan. Nämä aukot voivat olla yhteydessä jäähdytysilmalähteeseen, jolloin näiden aukkojen 75 läpi puhallettu ilma virtaa jäähdytysrenkaaseen 70 ja edelleen aukoista 78 niin, että muodostuu rengasmainen ylöspäin suunnattu ilmavirta kuvion 6 nuolien näyttämällä tavalla kosketuksessa kelmukuplan kanssa, joka kuviossa 6 on näytetty piste-katkoviivoin. Kuvioiden 5 ja 6 näyttämän jäähdytysrenkaan 70 rakenne on suhteellisen yksinkertainen. Jäähdytysrengas voidaan tehdä mistä tahansa sopivasta materiaalista, esim. hitsatuista alumiini- tai teräslevyistä, jne. Mitään erikoisia rakenteellisia näkökohtia ei tarvitse ottaa huomioon, lukuunottamatta seuraavassa selitettäviä eräitä edullisia muotoja. Ammattimiehet ymmärtävät, että kuvioiden 5 ja 6 näyttämä jäähdytysrengas on paljon yksinkertaisempi kuin kaupan saatavat ilmarenkaat.

Vaikka kuviot 5 ja 6 näyttävät, että jäähdytysilman syöttö

aukkojen 75 kautta, mikä on edullisin sovitus, voidaan jäähdytysilmaa myös syöttää jäähdytysrenkaaseen sivulta tai jopa pohjalta.

Riippuen keksinnön mukaan käytettävien jäähdytysrenkaiden huulien muodosta, voi syntyä venturivaikutus syystä, että jäähdytysrenkaan ja kelmukuplan välinen tila kapenee, minkä seurauksena jäähdytysväliaineen nopeus suurenee. Tällainen venturivaikutus aiheuttaa alipainetta eli imua, joka vetää kelmukuplaa kohti jäähdytysrengasta. Sellaiset huulen muodot, jotka edistävät venturivaikutuksen syntymistä, ovat sellaiset, jotka suuntaavat jäähdytysväliaineen sekä kohti kelmukuplaa suunnassa, joka on yhdensuuntainen tämän kelmukuplan kanssa kuin vaan on mahdollista, että jäähdytysrenkaan ja kelmukuplan välillä ylläpitävät kuristetun poikkileikkaustilan, jonka läpi jäähdytysväliaine virtaa. Lähemmin määriteltynä alahuulen suuremmat korkeudet edistävät yhdensuuntaista virtausta ja parantavat kuplan stabiliteettia. Eräissä tapauksissa venturivaikutus voi pyrkiä poikkeuttamaan kelmukuplaa kohti ilmarenkaan alahuulta tai kosketukseen tämän kanssa, ellei kelmukuplan konesuuntainen lujuus ole suuri, tai alahuulen korkeutta pienennetä, tai alahuuli on syvennetty suulakkeen pintaan (kuten kuviossa 3 on näytetty) tai ellei ilmavirran kehittämää alipainetta katkaista tuulettamalla ilmaa ilmarenkaan ja suulakkeen pinnan välissä, kuten kuviossa 4 on näytetty. On myös todettu, että kelmukuplan stabiliteettia voidaan parantaa ja kelmun tuotantonopeutta suurentaa (siinä tapauksessa, että ensimmäisenä jäähdytysrenkaana käytetään yksiaukkoista ilmarengasta) soveltamalla yhdistelmänä ilmarenkaan upottamista suulakkeen pintaan, käyttämällä suurempaa ilmarengasrakoa (toisin sanoen ilmarenkaan yhden tai useamman aukon suurempaa kokoa) ja tuulettamalla ilmaa ilmarenkaan pohjan ja suulakkeen pinnan välistä, kuten kuviossa 4 on näytetty. Tästä syystä muodostetaan edullisesti tila alapuolisen jäähdytysrenkaan ja suulakkeen väliin. Eräissä tapauksissa ja riippuen huulen muodosta voidaan ilma imeä järjestelmään tämän tilan kautta sen sijaan että ilmaa tuuletetaan ulospäin tämän tilan kautta. Siinäkin tapauksessa, että ilmaa

tuuletetaan pois tämän tilan kautta, käytetään kuitenkin aina vain pientä määrää (esim. noin 1%) koko siitä ilmamäärästä, joka käytetään kelmukuplan jäähdyttämiseen.

Sen sijaan että käytetään yksiaukkoista ilmarengasta ensimmäisenä jäähdytysrenkaana, voidaan tällaisena ensimmäisenä renkaana käyttää kaksoishuulista ilmarengasta. On todettu, että käytettäessä kaksoishuulisia ilmarenkaita, tulee riittävä määrä jäähdytysilmaa pakotetuksi alueelle, joka kuvioissa 3 ja 4 on merkitty X, ylipaineen pysyttämiseksi tällä alueella ja kelmukuplan estämiseksi koskettamasta ilmarenkaan alahuulta. Kokeellisesti voidaan säätää ilman virtausta kaksoishuulisen ilmarenkaan ala-aukoista ja täten säätää alueella X vallitsevaa painetta siten, että tällä alueella saadaan syntymään mahdollisimman suora kelmukupla.

Ensimmäisen jäähdytysrenkaan ylähuulen korkeus (jota yksiaukkoisia ilmarenkaita käytettäessä käytetään säätämään ilmarenkaan rakoa ja täten osittain määräämään ilman tilavuuden ja ilman nopeuden) myötävaikuttaa ns. venturivaikutuksen ylläpitämiseen estämällä ylöspäin virtaavan jäähdytysilman poikkeutumasta poispäin kelmukuplasta. Venturivaikutuksen menetys tällä alueella tulisi pienentämään kelmukuplan stabiliteettia. Tästä syystä on keksinnön mukaan ensimmäisenä jäähdytysrenkaana käytetyn ilmarenkaan ylähuulen korkeutta säädettävä siten, että saadaan syntymään kelmukuplan haluttu muoto ja stabiliteetti.

Keksinnön mukaisen toisen eli yläpuolisen jäähdytysrenkaan tehtävänä on edelleen stabiloida kelmukuplaa ja syöttää enemmän jäähdytysilmaa sen jälkeen, kun kelmukupla on osittain jäähtynyt ja jäykistynyt siten, että se kestää jäähdytysilman suurempia nopeuksia. Keksinnön mukaan käytetyn toisen jäähdytysrenkaan keskeisen aukon halkaisija riippuu jossain määrin halutusta puhallussuhteesta. Pientä puhallussuhdetta käytettäessä voi yleensä suhteellisen suuremman halkaisijan omaava jäähdytysrengas kehittää jonkin verran velton kelmukuplan, koska tämä tulee vedetyksi ulospäin kohti jäähdytysrenkaan keskeisen aukon

halkaisijaa, joka voi lähestyä kelmukuplan lopullista halkaisijaa tai olla jopa tätä suurempi. Pienen halkaisijan omaavia toisia yläpuolisia jäähdytysrenkaita ja/tai pieniä puhallussuhteita käytettäessä voi kelmukuplalla olla pyrkimys muodostaa "vyötäröitä" toisen jäähdytysrenkaan yläpuolelle (kelmukupla tulee pullistumaan jäähdytysrenkaan luona tai lähellä tätä ja kaventumaan jäähdytysrenkaan myötävirrän suunnassa). Tämä ilmiö tulee esiintymään useammin siinä tapauksessa, että sekä ensimmäiset että toiset jäähdytysrenkaat toimivat ns. venturitavalla (toisin sanoen, kun jäähdytysilma kiihtyy vastaavan jäähdytysrenkaan ylähuulen jälkeen).

Toisen jäähdytysrenkaan alahuulen korkeus ei ole kriittinen. Itse asiassa ovat suuremmat ilmatilavuudet mahdollisia alahuulen suuremmilla korkeuksilla, koska tämä sovitus mahdollistaa suuren huuliraon ja silti yhä suuntaa jäähdytysilman melkein täysin pystysuorasti. Tämä voi kuitenkin johtaa kelmukuplaan kohdistuvaan leikkausilmiöön toisen jäähdytysrenkaan yläpuolella, joten alahuulen korkeus ja ilman nopeus on tasapainotettava tämän leikkausilmiön välttämiseksi.

Toisen jäähdytysrenkaan ylähuulen edullinen maksimikorkeus on noin 10 cm, mutta tämä korkeus voi olla rajoissa noin 5...noin 10 cm. Sen on myös edullisesti oltava vähintään noin 2,5 cm korkeampi kuin alahuulen korkeus. Jos ylähuuli saatetaan ulottumaan liian etäälle toisen jäähdytysrenkaan korkeuden ohitse, tulee kelmukuplalla olemaan taipumus lepatteluun tai rajuun edestakaiseen liikkumiseen vaakasuorassa suunnassa.

Toinen mitta, joka vaikuttaa kelmukuplan stabiliteettiin ja muotoon, on ensimmäisten ja toisten jäähdytysrenkaiden välinen etäisyys. Tämä etäisyys on yleensä rajoissa noin 10...noin 38 cm, edullisesti noin 15 ja noin 30 cm.

Käsiteltäessä eteenin LP-LD-sekapolymeraatteja voidaan lisätä vähän, enintään noin 10 paino-% käsiteltävän poly-

meraatin kokonaispainosta laskettuna, tavanomaista HD-LD-polyeteeniä.

Ammattimiehet voivat edellä esitettyjen selitysten perusteella valita sopivat kaupan saatavat laitteet ja valita sopivat huulimuodot ja laitteiden muodot stabiiliin kelmukuplan saamiseksi, jolla on normaalin kelmukuplan haluttu muoto. Seuraavat esimerkit kuvaavat edelleen säätöjä, joita voidaan tehdä haluttujen tulosten saavuttamiseksi.

Tässä käytetyllä sanonnalla "sulamisindeksi" tarkoitetaan sulamisindeksiä, joka on määritetty normin ASTM D-1238, ehdon E mukaan, ja mitattu 190 °C:ssa, jolloin tulos ilmaistaan suureena g/10 min.

Esimerkit 1...7

Puhallettua kelmua valmistettiin eteenin ja buteeni-1:n pienessä paineessa polymeroidusta eteenin sekapolymeraatista GRSN-7040 (sulamisindeksi 2,0, tiheys 0,920 g/cm³), jota on kaupan saatavissa toiminimeltä Union Carbide Corp.

Käytettiin seuraavaa laitteistoa:

ruiskupuristin	Egan-tyyppinen, 8,69 cm
ruuvi	L/D = 24:1
maksiminopeus	104 kierr/min
	tyyppi: pienen leikkausvoiman kehittävä sekoitusruuvi, joka on suunniteltu HD-polyeteenille, jonka sulamisindeksi = 0,2
suulake:	tyyppi: rengasmaisen kierukkakaran omaava tyyppi, halkaisija 156 mm
	suulakkeen rako:
	= 2,54 mm lähtöpäässä, kartiomaisuus 1,11 cm matkalla 1,27 mm:iin

Ensimmäisenä jäähdytysrenkaana oli "Gloucester Engineering model 708"-yksiaukkoinen ilmarengas, jossa oli 4 tangenti-

aalista ilmansyöttöaukkoa, joita 3,68 kW:n nopeudeltaan säädettävä puhallin syötti 50,8 m³ ilmaa minuutissa, kun paine oli 2,86 kPa. Renkaassa oli säädettävä huulen korkeus. Toisena jäähdytysrenkaan oli Sterling-tyyppinen 38,1 cm ilmarengas, jossa oli sisäänpantavat kappaleet 20,3 tai 30,5 cm suulakkeita varten, ja jossa oli 4 tangentiaalista ilmansyöttöaukkoa, joita syötti 7,36 kW:n nopeudeltaan vaihdeltava puhallin, jonka syöttöteho oli 55,95 m³ ilmaa, kun paine oli 2,99 kPa. Tämänkin ilmarenkaan huulen korkeus oli säädettävä. Molempien ilmarenkaiden välisen tiiviyn aikaansaamiseksi käytettiin metallilevysuojasta ja muovikelmukalvoa.

Seuraavassa taulukossa on esitetty olosuhteet, joilla maksimaalinen kelmuntuotanto saavutettiin (ensimmäinen jäähdytysrengas oli syvennetty suulakkeen pintaan, eikä ilmarenkaan pohjan ja suulakkeen syvennyksen välillä ollut tuuletustilaa).

Taulukko I

Esimerkki nro	1	2	3	4	5	6	7
	Yksi ainoa ilmarenkaas						
	Päällekkäin pinotut ilmarenkaat						
Maksimituotantomäärä, kg/h/cm (b)	1,22	1,38	1,95	1,97	1,95	2,13	2,43
leveys laakana, cm	45,7	45,7	50,2	45,7	78,7	78,7	80,0
Ensimmäinen huulirako, mm	7,6	12,7	3,8	7,6	3,8	7,6	7,6
Ensimmäisen ylähuulen korkeus, cm	5,7	5,7	5,7	4,4	5,7	5,7	4,4
Ensimmäinen ilmansyöttö, paine Pa	2,24	2,74	2,39	1,87	2,39	1,54	1,69
Ensimmäisen ilmavirran lämpötila puhaltimen jälkeen °C	25,5	3,3	25,5	30,0	25,0	26,6	-0,6
Ilmarenkaiden välinen etäisyys, cm	-	-	27,9	15,0	27,9	21,3	21,3
Toinen ilmarenkaas, sisänpantavan kappaleen koko cm	-	-	20,3	30,5	20,3	30,5	30,5
Toinen huulirako, mm	-	-	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
Toisen ylähuulen korkeus, cm	-	-	10,1	7,6	18,4(a)	10,1	10,1
Toisen ilmansyötön paine, Pa	-	-	2,86	1,94	2,67	2,89	3,19
Toisen ilmansyötön lämpötila puhaltimen jälkeen °C	-	-	25,5	30,0	25,0	26,6	-0,6
Jääkuviolinjan korkeus suulakkeen yläpuolella, cm	76,2	71,1	114,3	94,0	81,3	81,3	81,3
Sulatteen lämpötila, °C	199	205	213	210	213	215	216
Sulatteen paine, kPa	358	370	384	379	384	387	390

(a) viittä porrastettua rengasta simuloivat laipat

(b) polymeraattikelmun tuotos, kg/h/cm suulakkeen kehää

Esimerkit 1 ja 2 on esitetty pelkästään vertailun vuoksi. Koska näissä esimerkeissä käytettiin vain yhtä ainoaa ilmarengasta, eivät nämä esimerkit lankea keksinnön piiriin.

Esimerkit 8...11

GRSN-7040-tyyppisestä polymeraatista puhallettiin kelmua käyttämällä seuraavaa laitetta:

Ruiskupuristin: NMR-tyyppiä 6,35 cm
53 millimetrin ZDSK-tyyppinen
kaksoisruuvi

NMR-tyyppinen ruuvi: L/D = 16/1
maksinopeus: 120 kierr/min
tyyppi: kaksoiskierteinen
sekoitusruuvi

Suulake: Egan-tyyppinen, 15,2 cm (suulakkeen rako: 3,0 mm)

Ensimmäiset

jäähdytysrenkaat: (1) yksiaukkoinen Egan-tyyppinen
(2) kaksoishuulinen Filmaster-tyyppinen

Toinen

jäähdytysrengas Sterling-tyyppinen, 20,3 cm
suulakkeen huulet, yksihuulinen rakenne

Ensimmäisten ja toisten jäähdytysrenkaiden välinen tila oli suljettu samalla tavoin kuin esimerkeissä 1...7. Ruiskupuristimet oli yhdistetty rinnan suulakkeeseen.

Seuraavassa taulukossa II on esitetty olosuhteet, joilla saavutettiin kelmun maksimituotantomäärät (kelmun paksuus 0,038 mm, leveys litteänä 45,7 cm).

Taulukko II

Esimerkki No	8	9	10	11
	Yksi ainoa ilmarengas		Päällekkäin punotut ilmarenkaat	
Maksimituotantomäärä, kg/h/cm	1,34	1,54	1,97	2,20
Ensimmäinen ilmarengas, tyyppi	Egan	Filmaster	Egan	Filmaster
ylähuulen korkeus cm	3,8	3,6	3,8	3,6
syöttöpaine, Pa	1,0	1,0	1,44(a)	1,44(a)
ilman lämpötila ennen puhallinta, °C	10,0	10,0	10,0	10,9
Ilmarenkaiden välinen etäisyys, cm	-	-	15,2	15,2
Toinen ilmarengas				
ylähuulen korkeus cm	-	-	5,1	5,1
syöttöilman paine, Pa	-	-	1,44(a)	1,44(a)
ilman lämpötila, °C	-	-	10,0	10,0
Jääkuviolinjan korkeus suulakkeen yläpuolella, cm	109,2	134,6	142,2	132,1
Sulattteen lämpötila, °C	215	218	216	226
Sulattteen paine, MPa	< 20,67	< 20,67	< 20,67	< 20,67
Suulakerako, mm	2,54	2,54	3,05	3,05

(a) suurin saatavissa oleva

Esimerkit 8 ja 9 on otettu mukaan ainoastaan vertailun vuoksi, koska käytettiin yhtä ainoata jäähdytysrengasta ja esimerkit täten eivät lankea keksinnön piiriin.

Esimerkit 12...21

Käytettiin esimerkkien 1...7 mukaista hartsia, menetelmää ja laitteistoa 0,038 mm paksun kelmun puhaltamiseksi eri puhallussuhteita käyttäen ja eri leveyksien (litteinä) valmistamiseksi. Kelmun saavutettavissa olevat maksimituotantomäärät on esitetty seuraavassa taulukossa III, johon myös on merkitty muut valmistukseen liittyvät käyttöolosuhteet.

Taulukko III

Esimerkki no	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Toinen jäähdytysrengas, sisäänpantavan kappaleen koko, cm Leveys litteänä, cm BUR (D:d) (b) Toisen ilmavirran lämpötila, °C Tuotanto, kg/h/cm Kuplan paine, Pa	(a) 45,7 1,9 3,3 1,38 37,4	20,3 30,5 1,3 26,6 1,57 13,7	20,3 45,7 1,9 26,6 1,71 14,9	20,3 50,1 2,1 26,6 1,95 21,2	20,3 76,2 3,2 26,6 1,88 16,2	30,5 45,7 1,9 26,6 1,97 11,2	30,5 53,3 2,2 26,6 1,98 9,7	30,5 71,1 3,0 26,6 1,89 11,9	30,5 78,7 3,3 26,6 2,13 9,7	30,5 80,0 3,3 -0,6 2,43 11,2

(a) toista jäähdytysrengasta ei käytetty

(b) BUR = puhallussuhde

D = letkun maksimihalkaisija, cm

d = suulakkeen halkaisija, cm

Esimerkki 12 on otettu mukaan ainoastaan vertailun vuoksi. Kuten lukuarvot näyttävät, voidaan käyttämällä 30,5 cm halkaisijan omaavaa toista jäähdytysrengasta saavuttaa hiukan suurempia tuotantomääriä suuremmilla puhallussuhteilla. Tämä 30,5 cm halkaisijan omaava jäähdytysrengas ei kuitenkaan toiminut tyydyttävästi pienemmällä BUR-arvolla kuin 1,9. Lisäksi, vaikka ei ole näytetty taulukossa III, saatiin jokaisen erikokoisen jäähdytysrenkaan yhteydessä käytetyn pienimmän puhallussuhteen tuloksena muodostumaan jonkin verran veltto kupla, koska kupla venyi toisen jäähdytysrenkaan luona suurempaan halkaisijaan kuin kuplan lopullinen halkaisija ja kelmussa oli ryppyjä.

Esimerkit 22...25

Käytettiin esimerkkien 1...7 mukaista hartsia, menetelmiä ja laitteistoa 0,038 mm paksun kelmun valmistamiseksi, jonka leveys litteänä oli 45,7 cm. Ensimmäisenä jäähdytysrenkaan käytetyssä Gloucester-ilmarenkaassa oli 2,86 cm korkea, 17,8 cm sisähalkaisijan omaava alahuuli, joka oli upotettu 2,22 cm syvyyteen suulakkeen pintaan, ja 6,35 cm korkea ylähuuli, jonka sisähalkaisija oli 20,3 cm. Toisena jäähdytysrenkaan käytetyssä Sterling-ilmarenkaassa oli 3,18 cm korkea alahuuli, jonka sisähalkaisija oli 24,1 cm, ja 7,6 cm korkea ylähuuli, jonka sisähalkaisija oli 26,7 cm. Kaikissa kokeissa käytettiin jäähdytysilmana huoneenlämpöistä ilmaa. Tulokset ja valmistukseen liittyvät olosuhteet on esitetty seuraavassa taulukossa IV.

Taulukko IV

Esimerkki no	22	23	24	25
	Ei pinottu	Pinottu rakenne		
Ensimmäinen jäähdytysrengas, maksimiasettelut				
Huulirako, mm	7,6...12,7	2,5	3,8	7,6
Syöttöilman paine, Pa	9	11,4	9,6	4,5
Toinen jäähdytysrengas	-			
Huulirako, mm	-	6,3	6,3	6,3
Syöttöilman paine, Pa	-	11,5	11,5	11,0
Maksimituotantomäärä, kg/h/cm	1,22	1,64	1,95	1,77
Jääkuviolinjan korkeus, cm	76,2	99,1	114,3	88,9
Suurempaa tuotantoa rajoitta- va epästabiilisuus	äkki- heittoja	kierukkamaisia lepatteluja		äkki- heittoja

Esimerkki 22 on otettu mukaan vertailun vuoksi, koska käytettiin yhtä ainoaa jäähdytysrengasta. Lisäksi esimerkkien 23...25 tarkoituksena ei ole havainnollistaa keksinnön ansiosta saavutettavissa olevaa suurta kelmun tuotantoa, vaan ainoastaan kuvata ensimmäisestä jäähdytysrenkaasta tulevan suuren ilmamäärän vaikutuksia kelmukuplan sabiilisuuteen. Lukuarvot näyttävät, että ensimmäisestä jäähdytysrenkaasta tulevan ilmamäärän ylittäessä kohtuullisen arvon (joko suuresta syöttöpaineesta tai suuresta huuliraosta) kehittyy kuplan epästabiilisuutta joko "heittoina" (toisin sanoen vuorottelevia vyötäreitä ja pullistumia kelmukuplassa) tai rajua kierukkamaista lepattelua (toisin sanoen kelmukuplan kierukkamaista "punnoutumista").

Ammattimiehet voivat ilmeisesti monella tavoin vaihdella ja muuttaa keksintöä sen ajatuksesta ja tarkoituksesta poikkeamatta, sellaisina kuin nämä selviävät seuraavista patenttivaatimuksista.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä pienen vetojännityksen alaisena kovettuvaa polymeraattia olevan sulan letkun jäähdyttämiseksi ja tämän sulan letkun stabiilisuuden säilyttämiseksi, jolloin sulaa letkua (10) jäähdytetään useammalla kaasurenkaalla, t u n n e t t u siitä, että tämän sulan letkun (10) ulkokehä saatetaan kosketukseen vähintään kahden rengasmaisen jäähdytysväliainevirran kanssa, jotka tulevat vähintään kahdesta rengasmaisesta jäähdytysrenkaasta (13, 14), jotka on sovitettu sulan letkun (10) ympärille ja joiden läpi letku etenee, jolloin pääasiallisesti koko jäähdytysväliainemäärä lähtee järjestelmästä yhteisen tason kautta, jonka muodostaa viimeinen jäähdytysrengas (14), jonka läpi letku (10) etenee.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeraatin venytysviskositeettindeksi on enintään noin 4,5, jolloin tämä indeksi on polymeraatin kokonaisen Hencky-rasituksen = 2 alaisen venytysviskositeetin suhde siihen venytysviskositeettiin, joka esiintyy kokonaisen Hencky-rasituksen = 0,2 alaisena, jotka molemmat on laskettu venytysnopeudella 1 sek^{-1} .

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeraattina on eteenin pienessä paineessa polymeroitu, pienen tiheyden omaava sekapolymeeraatti, joka on muodostettu eteenistä ja vähintään yhdestä $\text{C}_3\ldots\text{C}_8$ -alfa-olefiini-hiilivedystä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeraattina on sekapolymeeraatti, jossa on vähintään 90 mooli-% eteeniä ja vähemmän kuin 10 mooli-% $\text{C}_3\ldots\text{C}_8$ -alfa-olefiini-hiilivetyä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etenevänä sulana letkuna on kelmu-

kupla (10), joka on muodostettu letkua puhallus-ruiskupuristamalla ja on jäähdytetty yläpuolisesta (14) ja alapuolisesta (13) rengasmaisista jäähdytysrenkaista tulevan jäähdytysväliaineen kahdella rengasmaisella virralla, jolloin yläpuolinen jäähdytysrengas (14) sijaitsee alapuolisen jäähdytysrenkaan (13) myötävirran puolella.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että alapuolisesta jäähdytysrenkaasta (13) tulevan jäähdytysväliaineen määrä ja nopeus on riittävän kelmukuplan (10) jäähdyttämiseksi noin 23,9...noin 37,7 °C.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että yläpuolinen jäähdytysrengas (14) on sovitettu alapuolisen jäähdytysrenkaan (13) myötävirran puolelle noin 10...noin 38 cm päähän.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että yläpuolisten (14) ja alapuolisten (13) jäähdytysrenkaiden välinen tila on suljettu (15) jäähdytysväliaineen estämiseksi poistumasta järjestelmästä tämän tilan läpi.

9. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että alapuolisena jäähdytysrenkaana on kaksoishuulinen ilmarengas (23; 53).

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että alapuolinen ilmarengas (23) on upotettu suulakkeen (22) pintaan.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että ilmarengas (53) on sovitettu sulan kelmukuplan (50) ympärille välin päähän suulakkeen (52) pinnasta tilan (64) muodostamiseksi, jonka kautta osa jäähdytysväliaineesta tuuletetaan järjestelmästä.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että ilmarenkas (23) on sovitettu sulan
kelmukuplan (20) ympärille välin päähän suulakkeessa (22)
olevan syvennyksen pinnan yläpuolelle tilan (26a) muodos-
tamiseksi, jonka kautta osa jäähdytysväliaineesta tuulete-
taan järjestelmästä.

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen mene-
telmä, t u n n e t t u siitä, että yläpuolisena jäähdytys-
renkaana (14) on yksiaukkoinen ilmarenkas.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että yläpuolisen ilmarenkaan (14) ylä-
huulen korkeus on enintään noin 10 cm.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että suulakkeen (11) huulirako (12) on
suurempi kuin 1,27 mm.

16. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että polymeraatti sisältää enintään 10
paino-% polymeraatin koko painosta suuripaineista, pienen
tiheyden omaava polyeteeniä.

17. Laite kelmuletkun valmistamiseksi pienen vetojänni-
tyksen alaisena kovettuvasta polymeraatista, jolloin
laitteessa on välineet, jossa on suulake (11) sulan
letkun (10) ruiskupuristamiseksi tästä polymeraatista, ja
välineet (13, 14) tämän sulan polymeraattiletkun jäähdyt-
tämiseksi siten, että muodostuu jääkuviolinja (16) ja
samalla säilyy tämän sulan polymeraattiletkun stabili-
teetti, t u n n e t t u siitä, että laitteessa on vähin-
tään kaksi rengasmaista jäähdytysrengasta (13, 14), jotka
on sovitettu sulan polymeraattiletkun (10) ympärille tämän
jääkuviolinjan (16) vastavirran puolelle, ja jokaisessa
jäähdytysrenkaassa on välineet rengasmaisen jäähdytysväli-

ainevirran saattamiseksi kosketukseen sulan polymeraattiletkun (10) ulkokehän kanssa, ja jäähdytysvälineissä lisäksi on välineet tämän jäähdytysväliaineen tuulettamiseksi laitteesta niin, että pääasiallisesti koko jäähdytysväliainemäärä poistuu laitteesta yhteisen tason kautta, jonka muodostaa viimeinen jäähdytysrenkas (14), jonka läpi polymeraattiletku (10) etenee.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen laite, t u n n e t - t u siitä, että jäähdytysrenkaat käsittävät yläpuoliset (14) ja alapuoliset (13) jäähdytysrenkaat, jolloin alapuolinen jäähdytysrenkas (13) on sovitettu suulakkeen (11) pinnan lähelle ja yläpuolinen jäähdytysrenkas (14) on sovitettu alapuolisen jäähdytysrenkaan (13) myötävirran puolelle.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laite, t u n n e t - t u siitä, että alapuolisena jäähdytysrenkaana on kaksois- huulinen ilmarenkas (23; 53).

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen laite, t u n n e t - t u siitä, että ilmarenkas (23) on upotettu suulakkeen (22) pintaan.

21. Patenttivaatimuksen 19 mukainen laite, t u n n e t - t u siitä, että ilmarenkas (53) on sovitettu sulan kelmukuplan (50) ympärille välin päähän suulakkeen (52) pinnasta (64) tilan muodostamiseksi, jonka kautta osa jäähdytysväliaineesta tuuletetaan järjestelmästä.

22. Patenttivaatimuksen 20 mukainen laite, t u n n e t - t u siitä, että ilmarenkas (23) on sovitettu sulan kelmukuplan (20) ympärille välin päähän suulakkeessa (22) olevan syvennyksen pinnan yläpuolelle tilan (26a) muodostamiseksi, jonka kautta osa jäähdytysväliaineesta tuuletetaan järjestelmästä.

23. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laite, t u n n e t -
t u siitä, että yläpuolisena jäähdytysrenkaana (14) on
ilmarengas.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen laite, t u n n e t -
t u siitä, että tämän yksiaukkoisen ilmarenkaan (14) ylä-
huulen korkeus on enintään noin 10 cm.

25. Patenttivaatimuksen 17 mukainen laite, t u n n e t -
t u siitä, että suulakkeen (11) huulirako (12) on suurempi
kuin 1,27 mm.

26. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laite, t u n n e t -
t u siitä, että yläpuolinen jäähdytysrengas (14) on sovi-
tettu alapuolisen jäähdytysrenkaan (13) myötävirran puo-
lelle noin 10...noin 38 cm päähän.

27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen laite, t u n n e t -
t u siitä, että yläpuolisten (14) ja alapuolisten (13)
jäähdytysrenkaiden välinen tila on suljettu (15) jäähdy-
tysväliaineen estämiseksi poistumasta järjestelmästä tämän
tilan läpi.

Patentkrav

1. Förfarande för att kyla en smält slang av ett under låg dragspänning hårdnande polymerat och samtidigt upprätthålla stabiliteten hos den smälta slangen k ä n n e t e c k n a t därav, att man bringar den yttre periferin av den smälta slangen i kontakt med minst två ringformade strömmar av kylmedium från minst två ringformade kylringar, anordnade runt den smälta slangen, och genom vilka ringar slangen avancerar, varvid väsentligen hela kylfluidmängden lämnar systemet via ett gemensamt plan som bildas av den sista kylringen genom vilken slangen avancerar.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att töjningsviskositetsindex för polymeratet inte är större än ca 4,5, vilket index utgör förhållandet mellan töjningsviskositeten hos polymeratet vid en total Hencky-belastning om 2, och töjningsviskositeten vid en total Hencky-belastning om 0,2, vardera räknade vid en töjningshastighet om 1 sek⁻¹.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeratet är ett vid lågt tryck polymeriserat kopolymerat med låg täthet av eten och minst ett C₃...C₈-alfaolefin-kolväte.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeratet är ett kopolymerat med minst 90 mol-% eten och mindre än 10 mol-% av nämnda C₃...C₈-alfaolefin-kolväte.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den avancerande smälta slangen är en foliebubbla, bildad blås-sprutpressning av slangen som kyla av två ringformade strömmar av kylmedium från övre och undre ringformade kylringar, varvid den övre kylringen ligger medströms om den undre kylringen.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att mängden av och hastigheten hos kylmediet
från den undre kylringen är tillräckliga för att kyla
foliebubblan med ca 23,9...37,7 °C.

7. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att den övre kylringen är anordnad medströms
om den undre kylringen på ett avstånd om ca 10...38 cm.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att rummet mellan de övre och undre kylring-
arna är tillslutet för att förhindra kylmediet att lämna
systemet via detta rum.

9. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att den undre kylringen är en luftring med
dubbla läppar.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att luftringen är nedsänkt i munstyckets yta.

11. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att luftringen är anordnad kring den smälta
foliebubblan på ett avstånd ovan ytan av munstycket för
att avgränsa ett rum, genom vilket en del av kylmediet
ventileras bort från systemet.

12. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att luftringen är anordnad kring den smälta
foliebubblan på ett avstånd ovan ytan av fördjupningen i
munstycket för att avgränsa ett rum, genom vilket en del
av kylmediet ventileras bort från systemet.

13. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att den övre kylringen är en luftring med en
enda öppning.

14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att höjden för den övre läppen i den övre
luftringen är högst ca 10 cm.

15. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att läppspringan i munstycket är större än 1,27 mm.

16. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeratet innehåller upp till 10 vikts-%, räknat på polymeratets totalvikt, av ett högtryckspolyeten med låg täthet.

17. Anordning för att framställa en folieslang av ett vid låg belastning härdande polymerat, k ä n n e t e c k n a t därav, att den omfattar medel innehållande ett munstycke för sprutpressning av en smulten slang av polymeratet, och medel för att kyla den smälta polymeratslangen, varigenom en frostlinje bildas medan stabiliteten hos den smälta polymeratslangen upprätthålls, vilka medel omfattar minst två ringformade kylringar anordnade kring den smälta polymeratslangen motströms om frostlinjen, och vardera kylringarna är försedda med medel för att tvinga en ringformad ström av kylmedium i kontakt med den yttre periferin av den smälta polymeratslangen, och kylmedlet dessutom innehåller medel för att ventilera kylmedium från anordningen, varigenom väsentligen den hela kylmediummängden lämnar anordningen via ett gemensamt plan som bildas av den sista kylringen genom vilken polymeratslangen avancerar.

18. Anordning enligt patentkravet 17, k ä n n e t e c k n a t därav, att kylringarna omfattar övre och undre kylringar, varvid den undre kylringen är anordnad nära munstyckets yta och den övre kylringen är belägen medströms från den undre kylringen.

19. Anordning enligt patentkravet 18, k ä n n e t e c k n a t därav, att den undre kylringen består av en luft-ring med dubbla läppar.

20. Anordning enligt patentkravet 19, k ä n n e t e c k-
n a d därav, att luftringen är nedsänkt i munstyckets
yta.
21. Anordning enligt patentkravet 19, k ä n n e t e c k-
n a d därav, att luftringen är anordnad kring den smälta
foliebubblan på ett avstånd ovan ytan av munstycket för
att avgränsa ett rum, genom vilket en del av kylmediet
ventileras bort från systemet.
22. Anordning enligt patentkravet 20, k ä n n e t e c k-
n a d därav, att luftringen är anordnad kring den smälta
foliebubblan på ett avstånd ovan ytan av fördjupningen i
munstycket för att avgränsa ett rum, genom vilket en del
av kylmediet ventileras bort från systemet.
23. Anordning enligt patentkravet 18, k ä n n e t e c k-
n a d därav, att den övre kylringen är en luftring med en
enda öppning.
24. Anordning enligt patentkravet 23, k ä n n e t e c k-
n a d därav, att höjden av den övre läppen i luftringen
med en enda öppning är högst ca 10 cm.
25. Anordning enligt patentkravet 17, k ä n n e t e c k-
n a d därav, att läppspringan i munstycket är större än
1,27 mm.
26. Anordning enligt patentkravet 18, k ä n n e t e c k-
n a d därav, att den övre kylringen är anordnad medströms
om den undre kylringen på ett avstånd om ca 10...38 cm.
27. Anordning enligt patentkravet 26, k ä n n e t e c k-
n a d därav, att rummet mellan de övre och undre kylring-
arna är tillslutet för att förhindra kylmediet att lämna
systemet via detta rum.

2 10

Fig. 1.

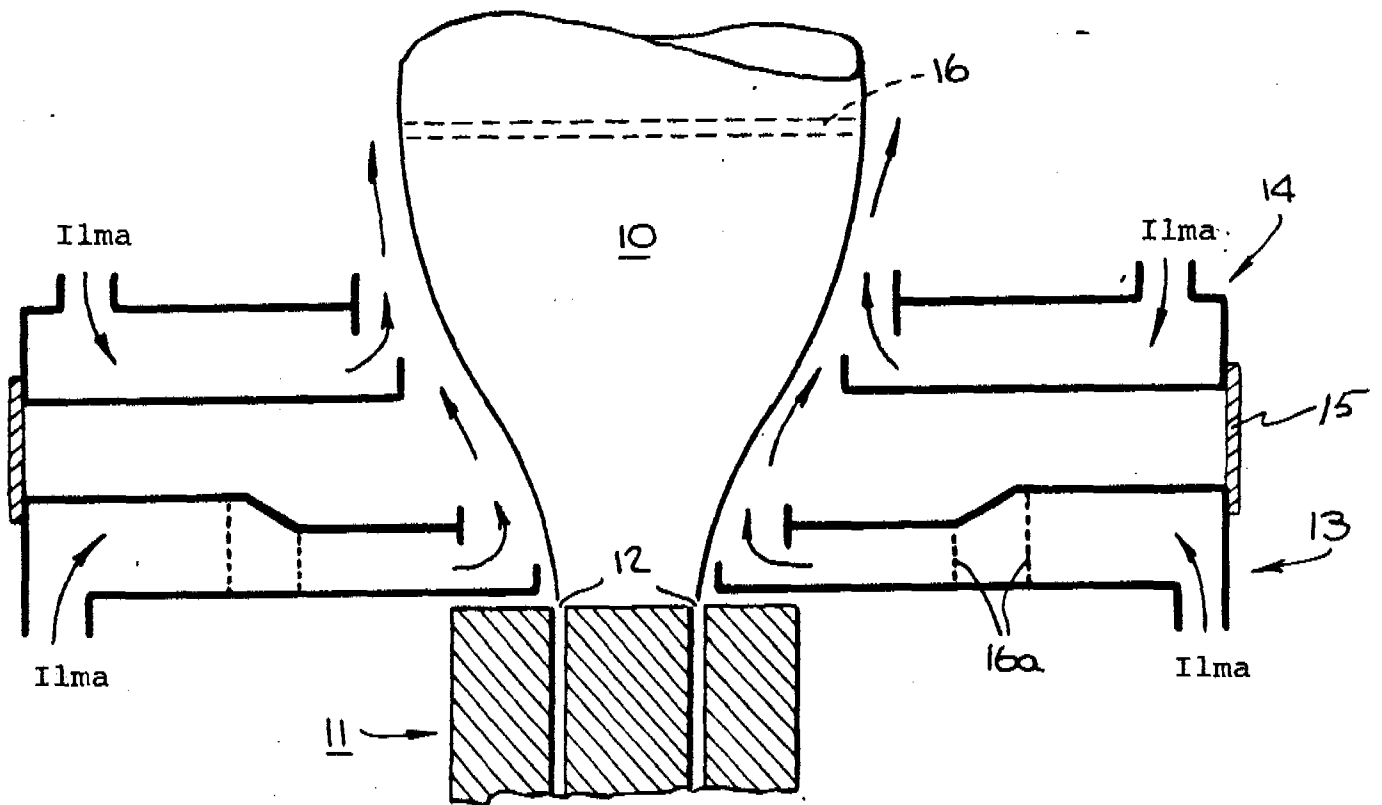


Fig. 4.

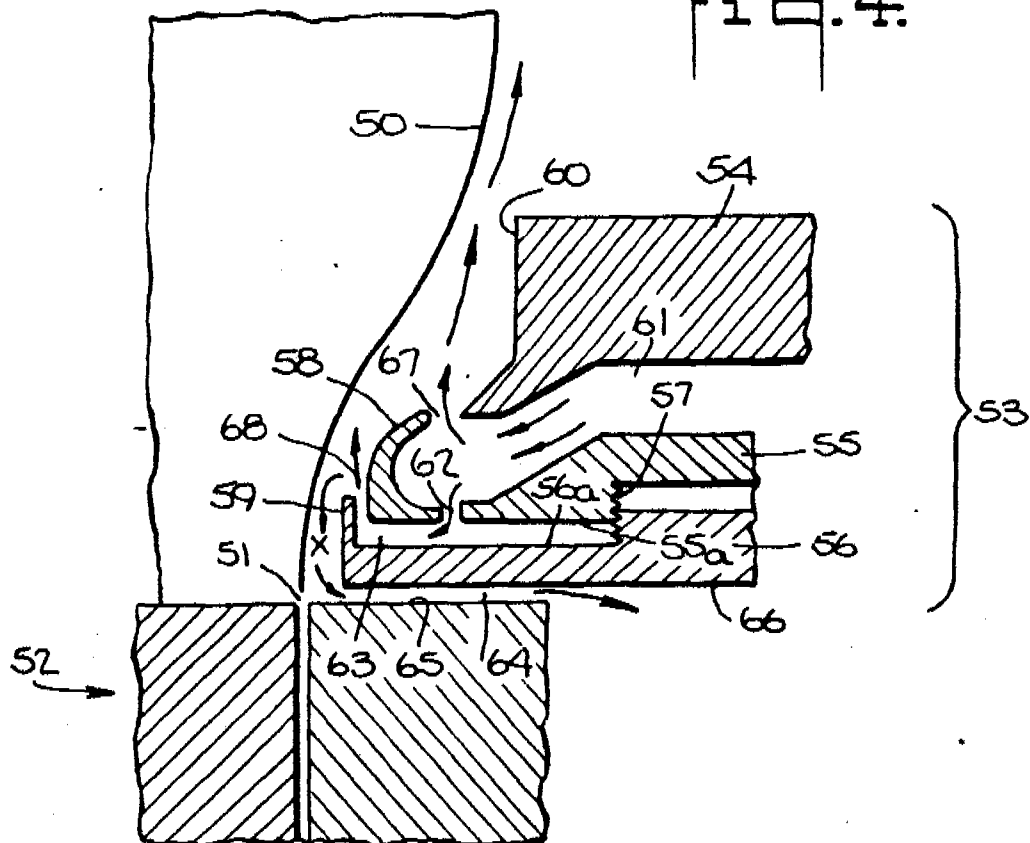


Fig. 2.

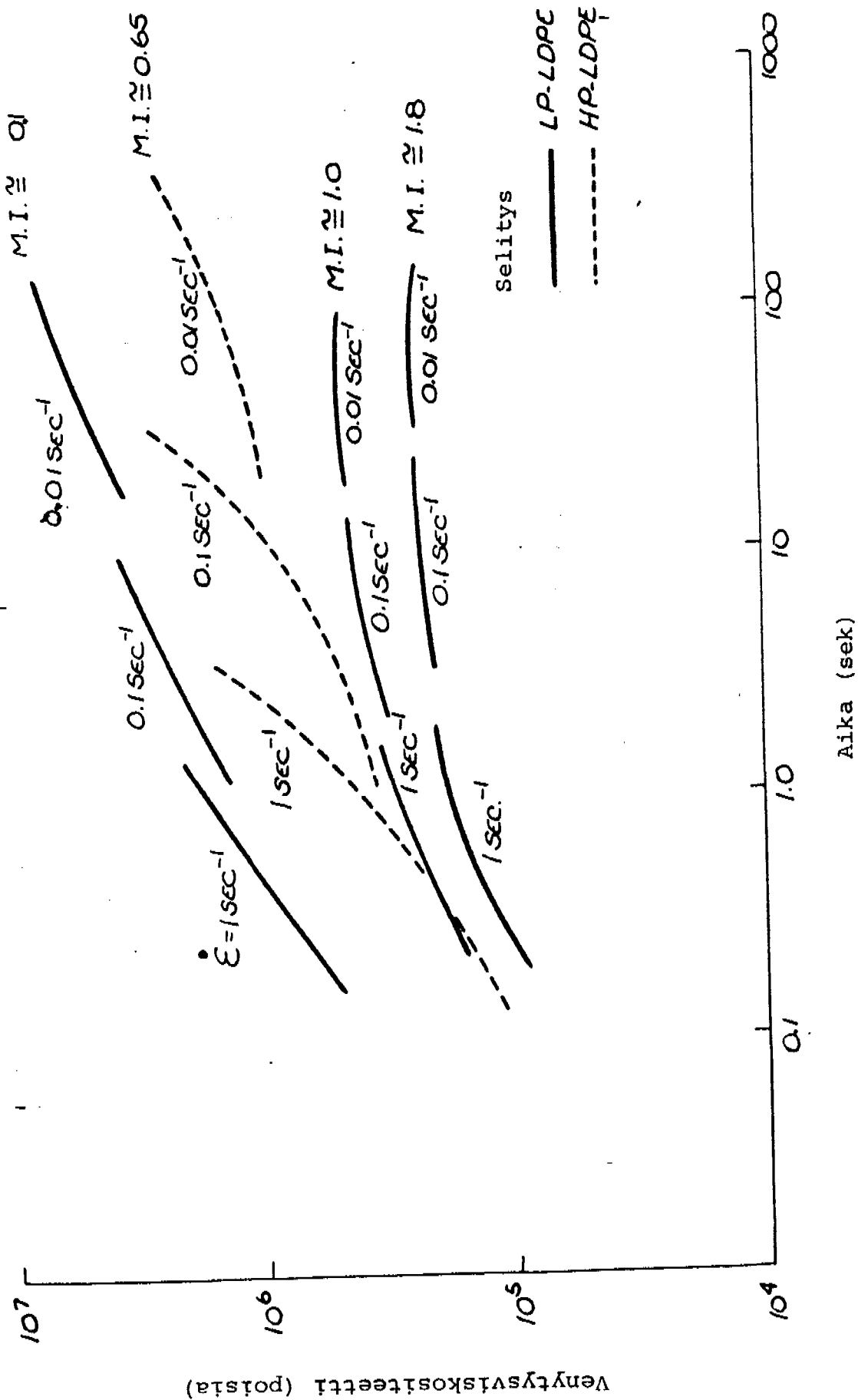


Fig. 3.

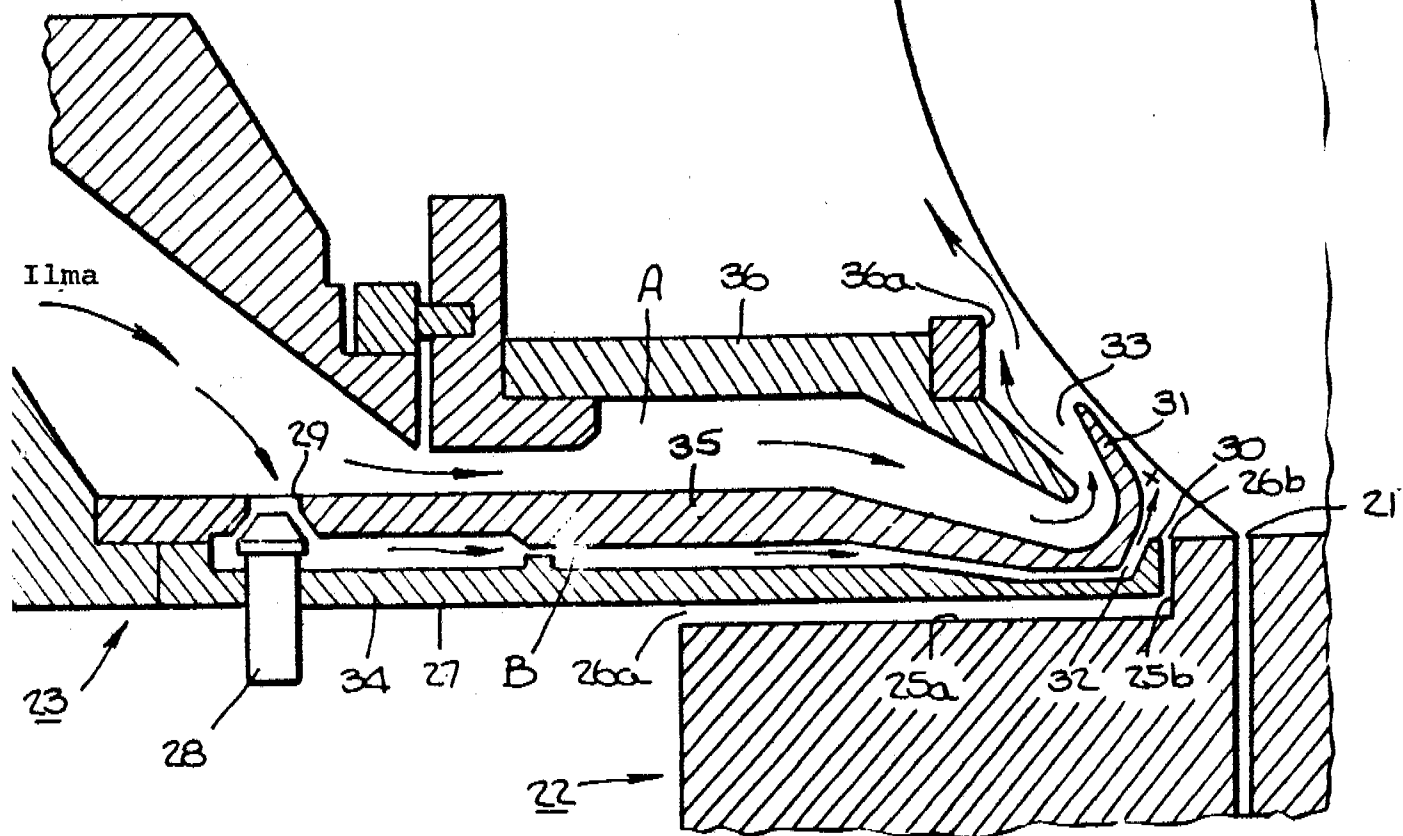
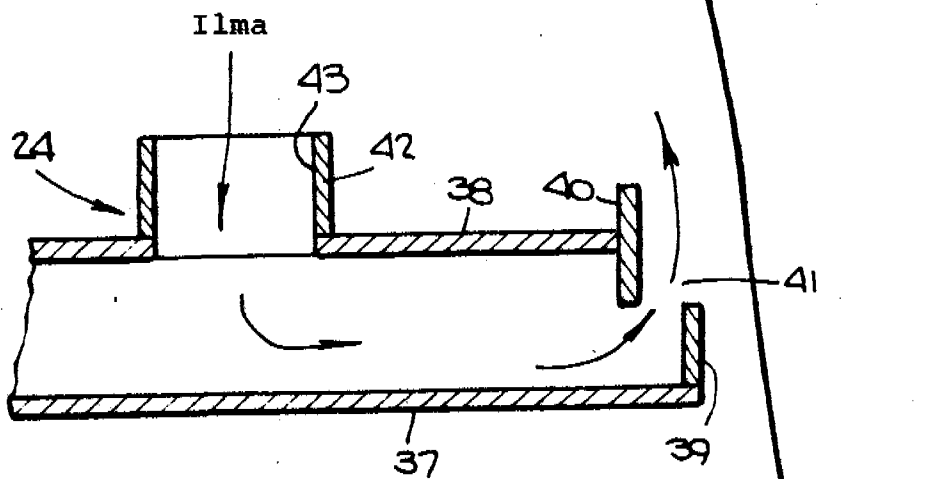


Fig. 5.

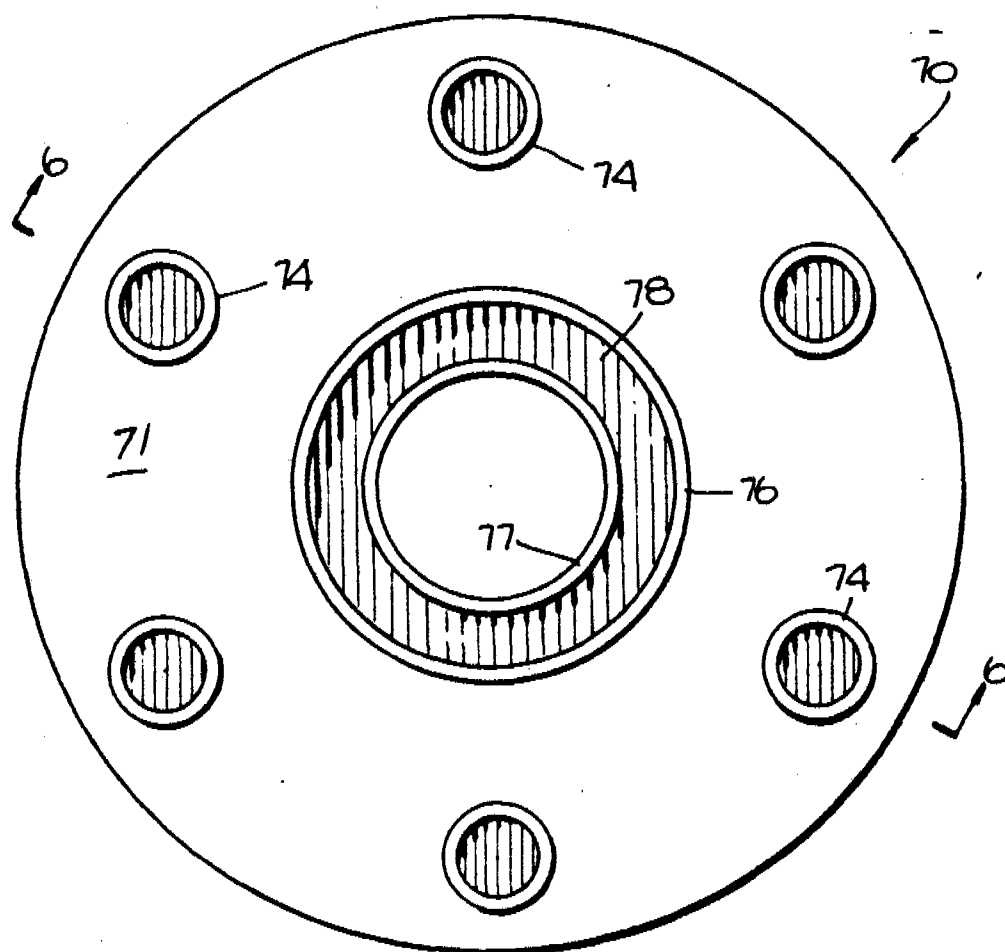
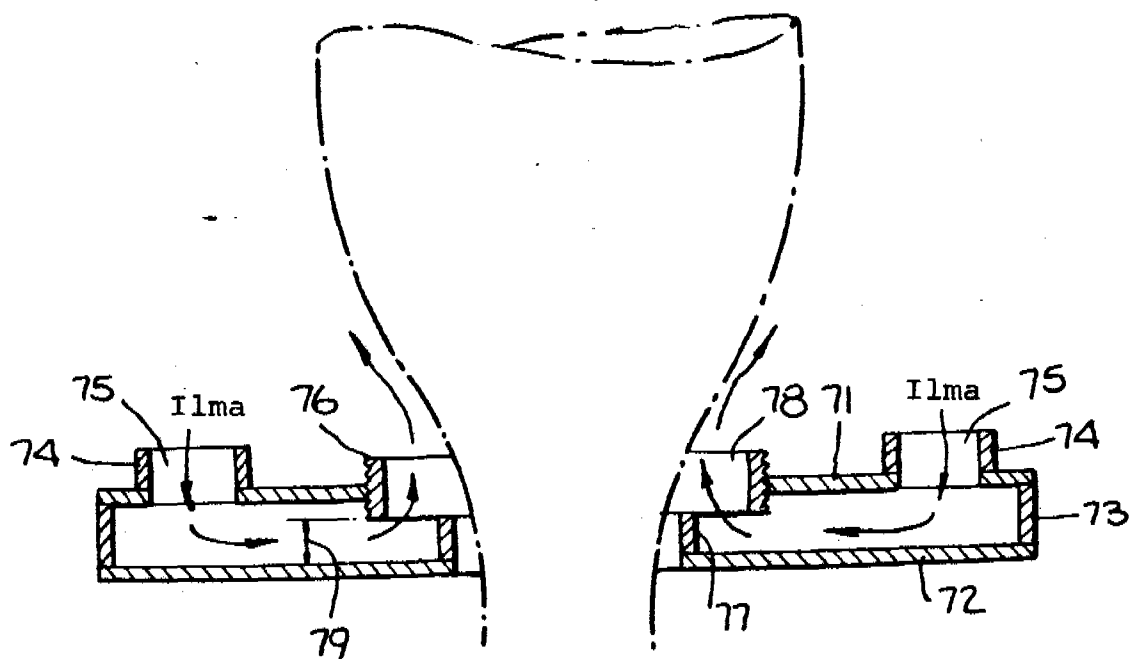


Fig. 6.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE H 2259732 (B29D 7/02)

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US P 3888609 (B29C 25/00), P 4022558 (B29D 23/04)
P 4145177 (B29D 7/22)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus