

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 832421 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **832421**

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.07.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **01.07.1983**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.01.1984**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

02.07.1983 US 394672

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Carbide Corporation, Old Ridgebury Road, Danbury, Conn., AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Jones, David Nunn, United States, 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 kalvon vahvistamiseksi matalajännitekovettuvasta polymeeristä.

Förfarande för framställning av lågspänningshårdande polymerer.

Menetelmä kalvon valmistamiseksi pienen vetojännityksen
alaisena kovettuvasta polymeeristä
Förfarande för framställning av polymer som hårdnar
under liten dragspänning

Keksinnön tausta

Keksinnön kohteena on menetelmä kalvoletkun valmistamiseksi termoplastisesta hartsista puhalluspuristusmenetelmällä, ja tarkemmin ja suositussa suoritusmuodossa, parannus kalvoletkun puhalluspuristusmenetelmään käytettäessä pienen vetojännityksen alaisena kovettuvaa polymeeriä, kuten pienipaineista alhaisen tai suuren tiheyden omaavaa etyleenisekapolymeeriä.

Muovattaessa tavanomaisella tekniikalla pussien ja vastaavien valmistukseen soveltuvaa puhallettua kalvoletkua, kalvonmuodostajapolymeeri, kuten polyetyleeni, puristetaan suulakepuristimen kärjessä olevan rengasmaisen suuttimen läpi, jolloin sula polymeeri muodostaa putken, jonka ulkohalkaisija on pienempi kuin lopulliseksi tuotteeksi suunnitellun kalvoletkun halkaisija. Sulaa putkea vetää säteittäisesti ylöspäin rengasmaisen suuttimen reunasta voima, joka muodostuu suuttimen reunassa olevasta venturityypin ilmarenkaasta virtaavan jäähdytysilman ja sisäpuolisen kuplan paineiden erosta. Kalvoputkea vedetään säteittäisesti tyypillisesti vain puolesta tuumasta tuumaan (1,3...2,5 cm) ennen kuin se joutuu kosketukseen jäähdytysilman kanssa, ja ennen tätä kosketusta se on tavallisesti ohentunut korkeintaan puoleen lähtöpaksuudesta suuttimen suulla. Seuraava kiteytymiskinetiikka ja reologinen dynamiikka vaikuttavat tuloksena saatavan kalvon optisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Kuvauksia aikaisemmasta tekniikasta, jossa on käytetty venturityypin jäähdytysmenetelmiä, ja niiden vaikutuksista kalvon ominaisuuksiin voidaan saada esimerkiksi US-patenttijulkaisuista 3 167 814; 3 210 803 ja 3 548 042. Kun sula letku on jähmettynyt jäähdyttämällä, letku johdetaan litistämislaitteiston, kuten kokoonpainokehyksen ja pyörivän

telaparin, lävitse, jolloin kalvoletku valssautuu litteäksi. Puristimen suulakkeen ja litistämislaitteiston päätepisteen välillä kalvoletkua laajennetaan käyttämällä ilmaa tai jotain muuta kaasumaista ainetta muodostamaan kalvokuplan ja tämä kalvokupla pidetään yllä kaasun avulla, joka on suljettuna suulakkeen ja kokoonpainolaitteiston väliin jäävään laajentuneeseen kalvokuplaan. Pyörivät puristustelat vetävät sulan putkimaisen kalvon pois päin rengasmaisesta suuttimesta ulospuristusnopeutta suuremmalla nopeudella. Tämä, yhdessä sulan kalvokuplan säteittäisen laajenemisen kanssa, vähentää kalvon paksuutta ja suuntaa puhalletun kalvon sekä koneen pituus-että poikittaissuuntiin. Säteittäisen laajentumisen astetta ja pyörivien puristustelosten nopeutta voidaan säätää niin, että kalvon suuntaus ja paksuus saadaan halutuiksi. Sitä kohtaa, missä sula kalvokupla varsinaisesti kiinteytyy täysin, kutsutaan alan tekniikan kielellä "jäähtymärajaksi".

Termoplastisia materiaaleja, joista voidaan muodostaa kalvoja putkimaisen kalvon puhallusmenetelmää käyttäen, ovat mm. olefiinien polymeerit, kuten etyleeni, propyleeni ja vastaavat. Näistä polymeereistä alhaisen tiheyden omaavaa polyetyleeniä (eli etyleenipolymeerit, joiden tiheys on n. $0,94 \text{ g/cm}^3$ ja pienempi) käytetään eniten muodostettaessa putkimaista kalvoa puhallusmenetelmällä. Tässä yhteydessä käytettynä termillä "etyleenipolymeerit" tarkoitetaan etyleenihomopolymeerejä ja etyleenin sekapolymeerejä, joissa on yksi tai useampia sekamonomerejä. Tavanomaisesti alhaisen tiheyden omaavat etyleenipolymeerit on aikaisemmin valmistettu kaupallisesti homopolymeroimalla etyleeniä korkeassa paineessa (eli 15.000 psi:n (n. 103 MPa) tai sitä korkeammassa paineessa) sekoittavissa, pitkulaisissa putkireaktoreissa ilman liuottimia käyttäen vapaa-radikaali-initiaattoreita. Alhaisen tiheyden omaavien etyleenipolymeerien valmistamiseksi on viime aikoina kehitetty matalapainemenetelmiä, joilla on merkittäviä etuja tavanomaiseen korkeapainemenetelmään verrattuna. Eräs tällainen matalapainemenetelmä on selostettu saman hakijan nimissä olevassa eurooppalaisessa patenttijulkaisussa nro 4647 ja US-patenttijulkaisussa 4 302 565. Viime aikoina on myös todettu, että samanlai-

sia hartseja kuin yllä mainitut matalapainemenetelmän hartsit, on valmistettu muunnetuissa tavanomaisissa LDPE-laitteissa; siis putkimaisissa tai sekoittavissa reaktorilaitteissa. Näillä hartseilla on samanlaiset venytysviskositeetti-indeksit ja tämän keksinnön menetelmä koskee myös näitä hartseja.

Yllä mainitut US- ja EP-patenttijulkaisut selostavat matalapaine-kaasuvaihemenetelmän, jolla tuotetaan alhaisen tiheyden omaavia etyleenisekapolymeerejä, joiden tiheysalue on laaja, noin $0,91...0,94 \text{ g/cm}^3$, ja juoksevuusindeksin ja sulamisindeksin suhde on noin $22...noin 36$, ja joiden katalysaattorijäämämäärä on suhteellisen alhainen ja massatiheys suhteellisen suuri. Menetelmä käsittää etyleenin sekapolymeroinnin yhden tai useamman $C_3...C_8$ -alfa-olefiinihiilivedyn kanssa, kun läsnä on erittäin aktiivinen magnesium-titaanikompleksikatalysaattori, joka on valmistettu erityisissä aktivointiolosuhteissa orgaanisen alumiiniyhdisteen avulla ja kyllästetty huokoiseen inerttiin kantajamateriaaliin. Sekapolymeerit (näiden polymeerien ollessa kyseessä termi "sekapolymeeri" tarkoittaa etyleenin ja yhden tai useamman sekamonomerin muodostamia polymeerejä), jotka näin valmistetaan, ovat sekapolymeerejä koostuen pääosin (vähintään n. 90 mooliprosenttia) etyleenistä ja pieneltä osin (ei enemmän kuin 10 mooliprosenttia) yhdestä tai useammasta $C_3...C_8$ -alfa-olefiinihiilivedystä, joissa ei tule olla mitään haaraketjuja minkään niiden hiilitomien kohdalla, jotka ovat lähempänä kuin neljäs hiiliatomi. Esimerkkejä tällaisista alfa-olefiinihiilivedyistä ovat propyleeni, buteeni-1, hekseeni-1, 4-metyylipenteeni-1 ja okteeni-1.

Katalysaattori voidaan valmistaa valmistamalla ensin sen esi-seos titaaniyhdisteestä (kuten $TiCl_4$), magnesiumyhdisteestä (kuten $MgCl_2$) ja elektroniluovuttajayhdisteestä (kuten tetrahydrofuraani) esimerkiksi liuottamalla titaani- ja magnesiumyhdisteet elektroniluovuttajayhdisteeseen ja eristämällä esi-seos kiteyttämällä. Huokoinen, inertti kantoaine (kuten piidioksidi) kyllästetään esiseoksella siten, että esiseos liuotetaan elektroniluovuttajayhdisteeseen, kantoaine sekoitetaan liuenneen esiseoksen kanssa ja seoksesta poistetaan liuotin

kuivattamalla. Näin saatu kyllästetty kantoaine voidaan akti-voida käsittelemällä se aktivaattoriyhdisteellä (kuten tri-etyyli-alumiini).

Polymerointi voidaan suorittaa saattamalla monomeerit kaasufaasissa, kuten fluidaatiokerroksessa, kosketukseen aktivoituneen katalysaattorin kanssa noin 30...150 °C lämpötilassa ja alhaisessa paineessa aina n. 1000:een psi (6,89 MPa) asti (esimerkiksi 150...350 psi (1,03...2,41 MPa)).

Kalvoletkun puhalluspuristusmenetelmää voidaan käyttää valmistettaessa kalvoa matalapaineisista, alhaisen tiheyden omaavista etyleenipolymeereistä. Esimerkiksi menetelmä kalvon valmistamiseksi yhdestä tällaisesta matalapaineisesta alhaisen tiheyden omaavasta etyleenisekapolymeeristä on selostettu saman hakijan nimissä olevissa US-patenttijulkaisuissa 4 243 619 ja 4 294 746. Muutamassa tapauksessa on kuitenkin havaittu, että tuotettaessa kalvoletkua menetelmin, missä käytetään tavanomaisia jäädytyslaitteita ja menetelmiä, joissa jäädytysilmarenkaat suuntaavat ilmaa siten, että muodostuu alipainealue, siis venturiefekti, ja raaka-aineena on pienen vetojännityksen alaisena kovettuvia polymeerejä etenkin matalapaineisia, alhaisen tiheyden omaavia etyleenisekapolymeerejä, saadut tuotemäärät ovat alhaisia verrattuina määriin, jotka ovat saavutettavissa käytettäessä kaupallisia kalvoletkun puhalluspuristusmenetelmiä ja raaka-aineena tavanomaista suuripaineista alhaisen tiheyden omaavaa polyetyyleeniä. Ja edelleen, kiteytymiski- netiikka ja reologinen dynamiikka vaikuttavat siten, että sanottujen kalvojen huntuisuus ja kiilto mitattuina ASTM D1003- ja ASTM D2457-menetelmällä ovat tyypillisesti alhaisen kirkkauden ja alhaisen kiillon alueella.

Kuten tunnettua, tavanomaisten suuripaineisten, alhaisen tiheyden omaavien polyetyleenihartsien (HP-LDPE) reologia on selvästi erilainen kuin matalapaineisten alhaisen tiheyden omaavien etyleenisekapolymeerien (LLDPE) reologia. Näiden erojen selostuksen osalta katso US-patenttijulkaisua 4 243 619, julkaistu 6. tammikuuta 1981.

Tärkeä eroavaisuus verrattaessa LLDPE-polymeerejä muihin polymeereihin on LLDPE-polymeerien vetojännityksen alainen kovettuvuusreologia. Yleensä LLDPE-polymeereillä on alhaisen jännityksen alaisena kovettuva venymäkäyttäytyminen, kun taas korkeapainepolymeroinnilla tuotetuilla materiaaleilla on suhteellisen suuri vetojännityksen alainen kovettuvuus.

Tarkemmin, matalapaineisten, alhaisen tiheyden omaavien etyleenipolymeerien ominaisuudet ovat sellaiset, että kaupallisessa mielessä toivottavia kalvontuotannon korkeita määriä ei ole saavutettu ilman kalvokuplan epävakaisuutta. Toisin päin määriteltynä, ongelmat, jotka aiheutuvat kalvokuplan epävakaisuudesta, estävät kaupallisessa mielessä toivottavat korkeat kalvon tuotantomäärät, kun käytetään kalvon puhalluspuristusmenetelmiä mukaanlukien ne, joissa käytetään venturitoimista kalvoletkun jäähdytystä ja laajentamista ja raaka-aineena matalapaineisia, alhaisen tiheyden omaavia etyleenipolymeerejä. Verrattuna tavanomaiseen suurpaineiseen, alhaisen tiheyden omaavaan polyetyleeniin tietyt matalapaineiset, alhaisen tiheyden omaavat etyleenipolymeerit ovat pehmeämpiä ja niiden muodostaman sulatteen lujuus on pienempi venytyksessä. Tästä seuraa, että kun näitä matalapaineisia, alhaisen tiheyden omaavia etyleenipolymeerejä ruiskupuristetaan suulakkeesta kalvoletkun puhallusmenetelmissä ja jäähdytetään ulkoisesti puhaltamalla ilmaa hartsia vasten aikaisemmin mainitun venturiperiaatteen mukaisesti, kalvokupla tulee epävakaksi kasvavan valmistusnopeuden suurentuneesta jäähdytystarpeesta. Toisin sanoen, kalvokuplan epävakaisuus on seuraus suuremmista valmistusnopeuksista, koska nämä nopeudet vaativat enemmän lämmönsiirtoa jäähdytyksessä, mikä saadaan tavallisesti aikaan lisäämällä jäähdytysilman määrää ja/tai virtausnopeutta, joka vuorostaan aiheuttaa kalvokuplan epävakavuuden, esimerkiksi kalvokuplasta tulee epäsäännöllinen johtuen näiden matalapaineisten, alhaisen tiheyden omaavien etyleenipolymeerien venymiskäyttäytymisestä.

Täten yksi suuremmista tuotantomääriä rajoittavista tekijöistä LLDPE-kalvoa puhalluspuristettaessa on kuplan alentunut vakavuus, joka johtuu polymeereille luonteenomaisesta alhaisen jännityksen alaisesta kovettumisesta ja venymäkäyttäytymisestä. Tätä lisää vielä suulakkeen isot raot, joita käytetään normaalisti eliminoimaan sulatemurtuminen (ks. US.patenttijulkaisu 4 243 619). Sulatemurtuminen eliminoidaan käyttämällä isoja suulakerakoja, mutta valitettavasti kuplan jäähtymisnopeudet saattavat myös pienentyä, josta seuraa jäähtymärajan siirtyminen korkeammalle ja vielä suurempi kuplan epävakavuus. Nettotuloksena on tavallisesti alhaisemmat ruiskupuristusmäärät, kuin mitä voidaan saada käytettäessä HP-LDPE:ä.

Tämän reologisen käyttäytymisen sekä nyt yleisesti käytettävien isojen suulakerakojen uskotaan myös osittain olevan syynä tyypillisesti korkeisiin huntuisuus- ja alhaisiin kiiltoarvoihin niiden kalvojen kohdalla, jotka on valmistettu LLDPE:stä käyttäen tavanomaisia kuplan jäähdytysmenetelmiä. Tyypillisissä olosuhteissa sulatteen jännitystasot ovat alhaiset johtuen osittain polymeerin alhaisen jännityksen alaisesta kovettumiskäyttäytymisestä. Tämä vähentää kalvon pinnan venymisvirheiden muodostumisalttiutta ja pyrkii myös vähentämään jännityksen aiheuttaman kiteytymisen määrää, jotka molemmat tekijät lisäävät huntuisuutta ja vähentävät kiiltoa. Lisäksi LLDPE:n alttiutus sulatemurtumiseen pyrkii tuottamaan alkuvaiheessa karkeamman kalvon pinnan kuin mitä tavataan tavanomaisilla HP-LDPE:llä. Toisin sanoen, suurempi alustava pintakarkeus ilmenee leikkausreologian tuloksena ja katoaa vuorostaan vähemmässä määrin venymiskäyttäytymisen johdosta. Edelleen, muodostuu vähemmän jännityksen aikaansaamia polymeerikiteitä, johtuen alhaisemmista jännitystasoista, jotka vuorostaan johtuvat jännityksettömästä kovettumis- ja venymäreologiasta. Tämän tuloksena korkean kirkkausasteen ja teollisen kirkkausasteen kalvoja ei ole tähän mennessä valmistettu tyydyttävien tuloksin LLDPE:stä tavanomaista kalvoletkun valmistustekniikkaa käyttäen. Tämä rajoittaa LLDPE-hartsien käyttökelpoisuutta kirkas-kalvomarkkinoilla.

Yhteenvedo keksinnöstä

Laajasti ottaen tämä keksintö tarjoaa menetelmän, jolla muodostetaan puhallettua kalvoa normaalisti kiinteästä, termoplastisesta hartsista, jonka venytysviskositeetti-indeksi on vähemmän kuin n. 6, joka menetelmä käsittää mainitun hartsin ruiskupuristamisen kalvoletkusuuttimen suutinaukon läpi, jolloin muodostuu sula putki, sulan putken laajentamisen säteittäisesti vähintään 45° kulmassa, mitattuna laajenevan kalvokuplan pituusakselin suhteen, kulman säilyessä jotakuinkin vähintään 45° :ssa vähintään yhden tuuman (2,54 cm) etäisyydellä pitkin pituussuuntaista poikkileikkausta, joka on otettu laajenevan kalvokuplan pituusakselin kautta, ja tämän jälkeen kalvokuplan saattamisen kosketukseen pääjähdytysvirtauksen kanssa.

Toisaalta tämä keksintö tarjoaa parannuksen menetelmään, jolla muodostetaan puhallettua kalvoa normaalisti kiinteästä, termoplastisesta hartsista, jonka venytysviskositeetti-indeksi on vähemmän kuin n. 6, jossa hartsi puristetaan kalvoletkusuuttimen suutinaukon läpi olosuhteissa ja tavalla, jotta muodostuu sula hartsiputki, ja joka sallii sulan putken laajentua ja muodostaa kalvokuplan, ja suunnataan väliainevirtaus siten, että kalvokuplan ulkopuolelle muodostuu alennetun paineen vyöhyke, ja jossa kalvokupla jäähdytetään pääjähdytysvirtauksessa. Parannus, käsittää kalvokuplan laajentamisen säteittäisesti ainakin 45° kulmassa mitattuna laajenevan kalvokuplan pituusakselin suhteen, kulman säilyessä jotakuinkin ainakin 45° :ssa vähintään yhden tuuman (2,54 cm) etäisyydellä pitkin pituussuuntaista poikkileikkausta, joka otetaan laajenevan kalvokuplan pituusakselin kautta ennen kuin kalvokupla tulee kosketukseen pääjähdytysvirtauksen kanssa.

Suosituksessa tapauksessa kalvokuplaa laajennetaan, kunnes kalvokupla on ainakin 1,5 kertaa sulan putken halkaisija sen jättäessä suuttimen reunat, ennen kuin kupla tulee kosketukseen pääjähdytysvirtauksen kanssa. Vieläkin suositummassa tapauksessa kalvokuplan paksuus vähenee ainakin 30 %:iin kal-

von alkupaksuudesta sen jättäessä puristussuulakkeen ennen kuin kupla tulee kosketukseen pääjäähdytysvirtauksen kanssa. Nimitys "pääjäähdytysvirtaus" määritellään sinä jäähdytysväliaineen, kuten ilman, virtauksena virtausjäähtymärajan yläpuolella, jonka massavirtaussuhde on korkein. "Massavirtaussuhde" määritellään tietyn aikamäärän kuluessa virtaavan jäähdytysväliaineen painomääränä.

Kuten täydellisempi selostus osoittaa, alhaisen vetojännityksen alaisena kovettuvan polymeerin venytysviskositeetti-indeksi on pienempi tai yhtä suuri kuin n. 6, määritettynä polymeerin venytysviskositeetin arvon kokonais-Hencky-rasitteessa 2 suhteena sen viskositeettiarvoon kokonais-Hencky-rasitteessa 0,2, arvioituna venytysnopeudella 1,0 sek.⁻¹. Tämä indeksi mittaa sitä jännityksen alaisen kovettumisen astetta, jota polymeerit osoittavat (eli viskositeetin kasvamista vetojännityksen kasvaessa). Esimerkiksi tavanomainen suurpaineinen alhaisen tiheyden omaava polyetyleni osoittaa kiihtyvää jännityksen alaista kovettumista ajan suhteen deformaation jälkeen, kun taas tietyt matalapaineiset alhaisen tiheyden omaavat etyleenisekapolymeerit osoittavat paljon vähemmän tällaista jännityksen alaista kovettumista. Polymeereihin, joiden venytysviskositeetti-indeksi on pienempi tai yhtä suuri kuin n. 6, kuuluvat esimerkiksi matalapaineiset alhaisen tiheyden omaavat etyleeni-C₃...C₈-alfa-olefiini-hiilivetysekapolymeerit, jotka on selostettu edellä mainituissa saman hakijan nimissä olevissa US-patenttihakemuksissa ja patenteissa.

Kuviossa 1 on kaaviomaisesti esitetty keksinnön kalvoletkun puhalluspuristusmenetelmä, ja se esittää vain yhden ilmarenkaan ja ilmarenkaan ja suulakeraon välisen etäisyyden, joka on melkoisesti väljempi kuin tavanomainen etäisyys, näin mahdollistaen kalvokuplan säteittäisen laajenemisen tämän keksinnön periaatteen mukaisesti.

Kuvio 2 esittää kaaviomaisesti osaa tavanomaista kalvoletkun puhalluslaitetta, jossa nähdään yksi ilmarenkas ja tavanomainen väljyysetäisyys ilmarenkaan ja suulakeraon välillä.

Kuvio 3 esittää tavanomaisen suurpaineisen alhaisen tiheyden omaavan polyetyleenin ja matalapaineisten, alhaisen tiheyden omaavien etyleenisekapolymeerien venytysviskositeetteja.

Kuvio 4 on suurennettu kaaviomainen esitys, joka kuvaa tämän keksinnön menetelmällä aikaansaattua kuplan nopeaa laajenemista ja kalvon ohenemista, ennen kuin se joutuu kosketukseen pääjähdytysvirtauksen kanssa, ja kuvaa myös tapaa, miten kalvo-kuplan laajenemiskulma mitataan.

Suosittujen suoritusmuotojen selostukset

Vaikka tätä keksintöä voidaankin soveltaa kaikkiin etyleenipolymeereihin, kuten edellä on selostettu, tullaan tämä keksintö selostamisen helpottamiseksi tässä yhteydessä selostamaan viittaamalla alhaisen vetojännityksen alaisena kovettuviin polymeereihin, joihin kuuluvat matalapaineiset, alhaisen tiheyden omaavat etyleenipolymeerit. Tällä menettelyllä ei ole kuitenkaan tarkoitus rajoittaa keksintöä. Kuten täydellisempi selostus osoittaa, keksintö on yleisesti sovellettavissa alhaisen vetojännityksen alaisena kovettuviin polymeereihin, joiden venytysviskositeetti-indeksi on pienempi tai yhtä suuri kuin n. 6. Matalapaineiset, alhaisen tiheyden omaavat etyleenipolymeerit ovat vain yksi esimerkki tällaisista alhaisen vetojännityksen alaisena kovettuvista polymeereistä.

Kalvoletkun puhalluspuristusmenetelmässä sula polymeeri ruisku puristetaan rengasmaisen suuttimen läpi sulan putken muodostamiseksi. Kun putki on laajennettu paineen alaisella kaasulla, kutsutaan sitä alan tekniikassa kalvokuplaksi. Kalvokupla jäähdytetään ja litistetään ja sitten se tavallisesti kelataan litteänä rullille. Vaihtoehtoisesti voidaan kalvokupla myös halkaista ennen kelausta. Näin saadun kalvon paksuus saattaa vaihdella laajasti, riippuen käytetystä polymeeristä ja lopullisista käyttövaatimuksista. Matalapaineisten, alhaisen tiheyden omaavien etyleenipolymeerien ollessa kyseessä noin 0,1 mil...n. 20 mil (0,0025...0,51 mm) kalvo voidaan valmistaa

kalvoletkun puhalluspuristusmenetelmällä, vaikkakin eniten näistä polymeereistä valmistetaan noin 0,5...noin 8 mil - (0,013...0,2 mm) paksuista kalvoa, mieluiten noin 0,5 mil...-noin 2 mil (0,013...0,051 mm). Tavanomaisissa kalvoletkun puhalluspuristusmenetelmissä kalvokupla saadaan aikaan ja pidetään yllä täyttämällä kalvoletku kaasulla (esim. ilmalla tai typellä) ja säilyttämällä kaasun ylipaine. Kaasun painetta säädellään antamaan ruiskupuristetulle kalvoletkulle halutunasteinen laajeneminen. Laajenemisaste, eli niin sanottu "puhallussuhde", mitattuna täysin laajentuneen letkun ympärysmitan ja rengasmaisen suuttimen aukon ympärysmitan suhteena, voi olla noin 1/1...noin 6/1, mieluiten noin 1/1...noin 4/1.

Matalapaineisten, alhaisen tiheyden omaavien etyleenipolymeerien venytyssyhdedominaisuudet ovat erinomaiset. Venytyssuhde eli oheneminen määriteltynä suulakeraon suuruuden suhteena kalvon paksuuden ja puhallussuhteen tuloon, pidetään suurempana kuin noin 2 ja pienempänä kuin noin 250, ja mieluiten suurempana kuin noin 25 ja pienempänä kuin noin 150. Näistä polymeereistä voidaan valmistaa hyvin ohuita kalvoja käyttäen suurta ohentumissuhdetta silloinkin, kun polymeerissä on runsaasti epäpuhtauksia ja/tai geeliä. Ohuita kalvoja, joiden paksuus on yli noin 0,5 mil (0,013 mm) voidaan käsittelyn avulla venyttää äärimmäisiin konesuuntaisiin eli MD-arvoihin asti, jotka ovat suuremmat kuin noin 400 %...noin 700 % ja poikittaissuuntaisiin eli TD-arvoihin, jotka ovat suuremmat kuin noin 400 %...noin 700 %. Lisäksi nämä kalvot eivät näytä lainkaan repeävän. Repeävyydellä tarkoitetaan laatusuuretta, joka kuvaa kalvon repeytymistä V-loviin muodonmuutosnopeuden ollessa suuri. Tämä on eräiden kalvotyyppien käyttötarkoitukseen liittyvä piirre.

Käytettäessä tavanomaisia menetelmiä, joissa käytetään kuviossa 2 osittain kuvattua laitetta, kalvokuplan epävakaisuuden aiheuttamat ongelmat estävät kaupallisesti toivottavien suurten kalvotuotantomäärien saavuttamiseen, kun käytetään kalvon puhalluspuristusmenetelmiä, joissa venturiperiaatetta käyttäen jäähdytetään ja puhalletaan kalvoletku, kun käytetään

matalapaineisia, alhaisen tiheyden omaavia etyleenin sekapoly-meerejä ja niitä muita polymeerejä, jotka osoittavat aikai-semmin selostettua alhaisen vetojännityksen alaisena kovettu-vaa venytyskäyttäytymistä. Tavanomaisesti käytetyt etäisyy-det suulakeraon ja yksirakoisen ilmarenkaan päästöaukon välil-lä on havaittu näiden ongelmien pääsyyksi. On havaittu, että jos etäisyyttä lisätään, kuten tuonnempana tullaan selosta-maan, nämä ongelmat voidaan eliminoida. Merkittävämpi oli kuitenkin huomio, että jos etäisyyksiä suurennetaan niin, että kalvokupla laajenee vähintään 45° kulmassa kalvokuplan pituus-akseliin nähden ennen kuin se tulee kosketukseen pääjäähdytys-virtauksen kanssa, joka virtaus mahdollisesti on tai ei ole virtaus, joka aiheuttaa alipainevyöhykkeen syntymisen, tulevat useimmat tällä menetelmällä tuotetut kalvot omaamaan suhteel-lisen korkean kirkkausasteen. Syitä tällä tekniikalla tuotetun kalvon korkeaan kirkkausasteeseen ei täysin ymmärretä. Näyttää kuitenkin siltä, että kalvokuplan laajentaminen kuvatulla tavalla luo tiettyjä jännityksiä ja voimia kalvossa ja jäähdy-tysnopeudessa, joilla on positiivinen vaikutus kalvon optisiin ominaisuuksiin.

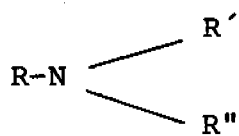
Tässä yhteydessä käytettynä sanonta "matalapaineiset, alhaisen tiheyden omaavat etyleenipolymeerit" tarkoittaa homopolymeere-jä ja sekapolymeerejä, joissa on vähintään noin 85 moolipro-senttia etyleeniä ja korkeintaan noin 15 mooliprosenttia aina-kin yhtä $C_3...C_8$ -alfaolefiini-hiilivetysekamonomeria (esim. propyleeni, buteeni-1, hekseeni-1, 4-metyylipenteeni-1 ja okteeni-1), jotka on sekapolymeroitu alhaisessa paineessa (esim. 150...350 psi (1,0...2,4 MPa)). Alhaisen tiheyden omaa-vina aineina tällaisten sekapolymeerien tiheys ei normaalisti ole suurempi kuin n. $0,94 \text{ g/cm}^3$ ja tyypillisesti niiden tiheys on noin $0,91...noin 0,93 \text{ g/cm}^3$. Lisäksi näillä polymeereillä on yleisesti ahtaissa rajoissa oleva molekyylipainon jakaantu-ma-alue (M_w/M_n), noin 2,7...noin 5. Erityisesimerkki tällais-ten sekapolymeerien valmistusmenetelmistä on selostettu täy-dellisemmin aikaisemmin mainitussa saman hakijan nimissä ole-vassa EP-patenttijulkaisussa 4647 ja US-patenttijulkaisussa nro 4 302 565, johon tässä yhteydessä viitataan.

Matalapaineisten, suuren tiheyden omaavien etyleenipolymeerien tiheys on normaalisti $0,94...0,972 \text{ g/cm}^3$. On myös havaittu, että parempi kirkkaus ja korkeampi tuotantoaste voidaan saavuttaa sisällyttämällä näihin tavanomaista suurpaineista, alhaisen tiheyden omaavaa polyetyyleeniä (HP-LDPE), vaaditun määrän riippuessa halutuista tuotantomääristä ja ominaisuuksista. Normaalisti nämä määrät ovat alle 10 %.

Tavanomaista ruiskupuristuslaitteistoa ja tekniikkaa, jotka soveltuvat matalapaineisille, alhaisen tiheyden omaaville etyleenisekapolymeereille, voidaan käyttää tätä keksintöä sovellettaessa, esimerkiksi kaupan olevia ruiskupuristimia, suulakkeita, litistyslaitteistoja, puristusteloja, kokoomarullia, yksirakoisia ilmarenkaita jne. voidaan käyttää, edellyttäen, että suulakeraon ja ilmarenkaan aukon välinen etäisyys pidetään sellaisena kuin tuonnempana selostetaan. Lisäksi voidaan kalvoon lisätä tavanomaista käytäntöä noudattaen tavanomaisia lisäaineita, kuten liukuaineita, takertumisenestoaineita ja hapettumisen estoaineita.

Lisäksi matalapaineisiin, alhaisen tiheyden omaaviin etyleenipolymeereihin voidaan lisätä heterogeenisiä ytimenmuodostusaineita, jotka parantavat näistä polymeereistä muodostuvan kalvon optisia ominaisuuksia. Toisin kuin suurpaineisten, alhaisen tiheyden omaavien polyetyyleenien kohdalla, joiden optiset ominaisuudet määräytyvät pääosin reologisten tekijöiden mukaan, matalapaineisten, alhaisen tiheyden omaavien etyleenipolymeerien optisia ominaisuuksia säätelevät myös kiteytymisilmiöt. Heterogeeniset ytimiä muodostavat aineet luovat lisää paikkoja kiteytymisen käynnistämiseksi näissä polymeereissä. Näin saavutetaan korkeampi kiteytymis- ja ytimenmuodostumisas- te ja korkeampi kiteytymislämpötila sekä pienien pallomaisten hiukkasten koon pieneneminen Heterogeenisiin ytimiä muodostaviin aineisiin kuuluvat dibentsylideeni-sorbitoli, suuripinta- alainen piidioksidi sekä hiilimusta, ftalosyaniini-vihreä- ja ftalosyaniini-sininen pigmentit. Näitä lisäaineita käytetään n. 2,5...n. 2000 ppm.

Lisäksi voidaan ytimen muodostavien aineiden kanssa lisätä aineita, jotka parantavat kiteyttämisaineiden tehokkuutta. Nämä aineet on selostettu US-hakemuksissa sarjanumerot 363 831 ja 363 824. Hakemus 363 831 jätettiin 31. maaliskuuta 1982 G.S. Cieloszyk'in nimellä ja saman hakijan nimissä. Hakemus 363 824 jätettiin 31. maaliskuuta 1982 G.S. Cieloszyk'in nimellä ja saman hakijan nimissä. Hakemuksen 363 831 mukainen keksintö lyhyesti selostettuna koskee menetelmää, jolla säilytetään dibentsylideeni-sorbitolin tehokkuus sitä lisättäessä etyleenipolymeerin muovinmuodostusseoksiin parantamaan etyleenipolymeerin muovinmuodostusseoksien optisia ominaisuuksia, menetelmän käsittäessä rasvahappoamiinin liittämisen mainittuihin muovinmuodostusseoksiin, jonka rasvahappoamiinin kaava on:



jossa R on C₁₂...C₂₄-alkyyli tai -alkyleeni;

R' on vety, alempi alkyyli, alkanoli, 1,3-propyleeni-diamiini tai etoksiryhmä, jonka kaava on : (C-C-O)_xH, jossa x on kokonaisluku 2 ja 5 väliltä; ja R'' on R tai R';

mainitun rasvahappoamiinin ollessa liittyneenä mainittuun seokseen riittävän suurena määränä säilyttämään dibentsylideeni-sorbitolin tehokkuuden muovinmuodostusseoksen optisten ominaisuuksien parantamisessa.

Hakemuksessa 363 824 selostettu menetelmä koskee dibentsylideeni-sorbitolin tehokkuuden säilyttämistä, kun sitä lisätään etyleenipolymeerin muovinmuodostusseoksiin parantamaan etyleenipolymeerin muovimuodostusseosten optisia ominaisuuksia, jolloin menetelmään kuuluu stearaattiyhdisteen liittäminen dibentsylideeni-sorbitolia sisältäviin muovinmuodostusseoksiin, stearaattiyhdisteen ollessa valittu ryhmästä, joka käsittää sinkkistearaatin, magnesiumstearaatin ja kalsiumstearaatin, ja stearaattiyhdisteen ollessa liittyneenä mainittuun

seokseen riittävän suurena määränä säilyttämään dibentsyli-deeni-sorbitolin tehokkuuden muovinmuodostusseoksen optisten ominaisuuksien parantamisessa.

Optimoitu koostumus tuotettaessa korkean kirkkausasteen LLDPE-kalvoja saattaa sisältää esimerkiksi stabilointiaineita, geellijuovituksen vasta-aineita, 1500...3000 ppm piimaata, 400...2000 ppm sinkkistearaattia ja 0...1500 ppm oleamidia tai erukamidia.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä on yleisesti käyttökelpoinen niiden polymeerien kohdalla, joilla on alhaisen vetojännityksen alaisena kovettuvat ominaisuudet, kuten tietyt matalapaineiset, alhaisen tiheyden omaavat tai suuren tiheyden omaavat etyleenipolymeerit. Polymeerissä ilmenevä jännityskovettuminen, voidaan määrätä mittaamalla venytysviskositeetti. Polymeerin venytysviskositeetti voidaan mitata useilla koemenetelmillä (ks. esim. J.L. White, Report nro 104, Polymer Science and Engineering Department, Univ. of Tennessee, Knoxville). Tässä yhteydessä käytettynä "venytysviskositeetti" ilmoittaa venytysviskositeetin määrätyllä vakiojännitysmenetelmällä, esimerkiksi käyttäen menetelmää ja laitteistoa, jotka on selostettu artikkelissa M.T. Shaw, "Extensional Viscosity of Melts Using a Programmable Tensile Testing Machine", Proceedings VIIth International Congress on Rheology, 1976. Kuten Shawn artikkelissa on selostettu, menetelmässä käytetään servo-säädeltä Instron vetolujuuden koestuslaitetta. Silikoniöljykylvyssä olevan sulan polymeerirenkaan päät erotetaan kiihtyvällä nopeudella seuraavan suhteen mukaisesti:

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

jossa $L(t)$ = leukojen etäisyys t aikana (tuumina)

L_0 = leukojen alkuetäisyys (tuumina)

$\dot{\epsilon}$ = venytysnopeus (sek^{-1}), vakioarvo

t = aika (sekunteina)

Voimansiirtolaite mittaa kuormituksen muodonmuutoksen aikana ja venytysviskositeetti lasketaan jakamalla jännitys rasitusarvolla ja se määritetään venymän tai ajan funktiona muodonmuutoksen aikana n. 150 °C lämpötilassa.

Tätä menetelmää käyttäen, kun tavanomaisia suurpaineisia, alhaisen tiheyden omaavia polyetyleenisulatteita pakotetaan muodonmuutokseen ylläolevan yhtälön mukaisesti, venytysviskositeetin on havaittu kasvavan kiihtyvällä nopeudella ajan logaritmin funktiona. Tämä käyttäytyminen on kuvattu kuviossa 3 siltä osin, kuin se koskee suurpainepolymeroitua, alhaisen tiheyden omaavaa polyetyyleeniä, jonka sulamisindeksi on 2 ja tiheys on 0,92 g/cm³. Kuvio 3 esittää tämän materiaalin venytysviskositeetin kolmella eri venytysnopeudella (kuvattuna kolmella pisteviivakäyrällä kuviossa 3). Tällaisen tavanomaisen suurpaineisen, alhaisen tiheyden omaavan polyetyleenin venytyksen alainen kovettuminen kasvaa venytysnopeuden kasvaessa.

Tietyt matalapaineiset, alhaisen tiheyden omaavat etyleeni-sekapolymeerit osoittavat pientä venytyksen alaista kovettumista venytysnopeuden ollessa alhainen. Kuvio 3 (ks. yhtenäiset käyrät) osoittaa, että venytyksen alainen kovettuminen kasvaa suurempien venytysnopeuksien myötä, ja enemmän niiden hartsiin kohdalla, joiden sulamisindeksit ovat alempia, joskaan ei niissä mittasuhteissa, mitä on havaittu tavanomaisten suurpaineisten, alhaisen tiheyden omaavien polyetyleenien kohdalla. Lisäksi matalapaineiset, alhaisen tiheyden omaavat etyleenin sekapolymeerit, joilla on ahtaissa rajoissa oleva molekyyllipainojakautuma, osoittavat vähemmän venytyksen alaista kovettumispyrkimystä kuin samanlaiset etyleenin sekapolymeerit, joiden molekyyllipainojakautuma on laajemmissa rajoissa.

Pienen vetojännityksen alaisina kovettuvat polymeerit voidaan määritellä polymeereiksi, joiden venytysviskositeetti-indeksi on korkeintaan noin 6. Tämä indeksi on polymeerin kokonais-Hencky-rasituksella 2 määrätyn venytysviskositeetin suhde sen

kokonais-Hencky-rasituksella 0,2 määrittäytyyn venytysviskositeettiin, kun molemmat on määritetty venytysnopeuden ollessa $1,0 \text{ sek}^{-1}$. Viskositeettiarvot voidaan suoraan mitata tai ne voidaan saada kyseisestä viskositeettikäyrästä, kuten kuvion 3 esittämät. Kuten kuviossa 3 on esitetty, kokonaisrasitus voidaan saada kertomalla annettu rasitusaste sitä vastaavalla ajalla, koska kokeessa käytetään vakiona pysyvää venytysnopeutta. Hencky-rasituksen määritelmä voidaan saada julkaisusta J.M. Dealy "Extensional Rheometers for Molten Polymers; a Review", Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 4(1978) 9-21. Yleisesti ottaen, vaikkakin näihin alhaisen vetojännityksen alaisena kovettuviin polymeereihin kuuluvat ne, joiden venytysviskositeetti-indeksi on määritelty edellä ja on korkeintaan n. 6, on suositeltavaa, että näiden polymeerien venytysviskositeetti-indeksi ei ole enemmän kuin noin 3,5.

Kalvonvalmistukseen soveltuvien matalapaineisten, alhaisen tiheyden omaavien etyleeni- $\text{C}_3\ldots\text{C}_8$ -alfaolefiini-hiilivetysekapolymeerien venytysviskositeetti-indeksi on yleensä alle 2:sta noin 4,5:een. Esimerkiksi etyleenin ja buteeni-1:n matalapainepolymeroidun sekapolymeerin, jonka sulamisindeksi on 2,0 ja tiheys $0,918 \text{ g/cm}^3$, venytysviskositeetti-indeksi on 2,2. Samalla tavalla etyleenin ja buteeni-1:n matalapainepolymeroidun sekapolymeerin, jonka sulamisindeksi on 1,0 ja tiheys $0,918 \text{ g/cm}^3$, venytysviskositeetti-indeksi on 2,6. Vertailua varten mainittakoon, että tavanomaisen suurpainepolymeroidun, alhaisen tiheyden omaavan polyetyleenin, jonka sulamisindeksi on 2,0 (tiheys n. 0,918, saatavilla Union Carbide Corporationilta tuotenimellä DFD-4140), venytysviskositeetti-indeksi on n. 10.

Piirroksissa, ja erityisesti kuviossa 1, joka kaavamaisesti kuvaa tämän keksinnön kalvoletkun puhalluspuristusmenetelmän sitä osaa, jolla sula kalvokupla laajennetaan ja siirretään eteenpäin, kuvataan, miten sula letkuputki puristetaan rengasmaisen suulakkeen 16 raon 14 muodostavien huulien 12 läpi pystysuoraan ylöspäin, ja miten se laajennetaan muodostamaan kalvokupla 10. Letkua voidaan myös ruiskupuristaa alaspäin tai sivulle, kuten alan asiantuntijat hyvin tietävät. Linjassa

ennen suulaketta olevaa laitteistoa ei ole kuvattu, joskin tavanomaista menetelmää ja laitteistoa voidaan käyttää polymeerin sulattamiseen ja sen siirtämiseen rengasmaiseen suulakkeeseen 16. Samoin, vaikka tässä ei olekaan kuvattu linjassa edempänä olevia laitteiston osia, kuten mm. kokoonpainamis- ja litistämislaitteita eikä kokoomarullia, tavanomaisia laitteita ja menetelmiä voidaan käyttää kalvon käsittelyssä.

Kuten kuviossa 1 esitetään, kalvokupla 10 jäähdytetään ilmalla tai jollain muulla väliaineella, joka suunnataan kalvokuplan ulkopintaa vasten jäähdytysrenkaan 18 kautta, jossa on yksi ilman purkausaukko 20. Kuvion 2 mukaan, joka esittää tavanomaista laitteistoa, jossa samanlaiset osat on merkitty vastaavin viitenumeroin, on etäisyys purkuaukosta 20' suulakerakoon 14' mitattuna suulakeraon 14' keskeltä purkuaukon 20' keskelle ja merkittynä x':llä, yleensä vähemmän kuin noin yksi tuuma (2,54 cm).

Tavanomaista menetelmää sovellettaessa on käytettävä tätä etäisyyttä, sillä tavanomaisten hartsien korkea venytysviskositeetti aiheuttaa vastustavan voiman, joka häiritsee kalvokuplan laajentumista ulospäin alennetun paineen avulla, joka paine saadaan aikaan esimerkiksi venturivaikutuksella ilman virratessa purkuaukosta 20'. Seurauksena etyleenipolymeerien ja erityisesti LLDPE:n ainutlaatuisen alhaisista venytysviskositeeteista ja alhaisista jännityksen alaisista kovettumisominaisuuksista, on kuitenkin huomattu, että mittoja voidaan merkittävästi suurentaa ja samalla edelleenkin saada tarpeeksi voimaa vetää kupla ulos venturitilaan, jonka ilmavirtaus saa aikaan, kuten kuvassa olevat nuolet osoittavat. Tästä on erinäisiä etuja. Kalvo tulee vedetyksi säteittäisesti ulospäin hyvin nopeasti, siten ohentaen kalvoa ennen kuin se joutuu kosketukseen pääjäähdytysvirtauksen kanssa, kuten kuviossa 4 on esitetty. Näin luodaan ainutlaatuinen ja epätavallinen kuplan profiili, jonka sulamis-jännitysprofiili on erilainen kuin tavanomaisten menetelmien sulamis-jännitysprofiili. Täten, kuten kuviossa 1 esitetään, sula hartsiputki jättäessään suulakeraon 14 lopulta laajenee säteittäisesti vähintään 45°

kulmassa, ja mieluummin ainakin 55° , mitattuna kalvokuplan 10 pituusakselista, jota ilmaistaan "y":llä, kohti sulaa putken pintaa joko myötöpäivään tai vastapäivään kohti rengasmaista suulaketta 16. Kalvokuplan laajeneminen jatkuu pitämällä kuplan alaosan profiili vähintään 45° :ssa, mieluummin ainakin 55° :ssa, ja kaikkein mieluiten noin $65^\circ \dots 85^\circ$, vähintään yhden tuuman (2,54 cm) pituudella pitkin pituussuuntaista poikkeileikkausta, joka otetaan laajenevan kalvon pituusakselin kautta. Kuviossa 4 nähdään, että vaadittu vähintään 45° kulma on sisäkulma kalvokuplan 10 pituusakselin "y":n ja suoran pituusakselilta "y" pisteiden P_1 ja P_2 kautta piirretyn viivan välillä, pisteiden P_1 ja P_2 ollessa vähintään yhden tuuman (2,54 cm) etäisyydellä toisistaan säteittäisesti laajenevan kalvon pinnalla. Kalvokuplan laajeneminen jatkuu, kunnes kalvokupla on vähintään 1,5 kertaa, mieluummin vähintään 1,7 kertaa ja kaikkein mieluiten 1,8...n. 6 kertaa suulakkeesta 16 lähtevän sulan putken läpimitan suuruinen. Tietysti on ymmärrettävää, että sula kalvokupla värisee ja se aiheuttaa pientä vaihtelua kuplan muodossa. Kuitenkin kuplan profiili tulee olemaan tyyppillisesti sileä. Pisteiden P_1 ja P_2 tulee olla tällä kuplan profiilin sileällä osalla. Suulakkeen läpimitan kasvaessa on toivottavaa, että pisteiden P_1 ja P_2 välinen etäisyys yleensä ja mieluiten kasvaa. Pelkästään havainnollisena esimerkkinä esittäen: kun suulakkeen läpimitta on n. 3 tuumaa (7,62 cm), P_1 ja P_2 välinen etäisyys on noin yksi tuuma (2,54 cm), ja kun suulakkeen läpimitta on n. 12 tuumaa (30,48 cm), pisteiden P_1 ja P_2 tulee olla noin 2 tuumaa (5,08 cm) toisistaan. P_1 ja P_2 :n välisen etäisyyden yläraja määräytyy suulakkeen koon, etäisyyden ilmarenkaasta ja muiden rajoitusten perusteella. Täten näiden muuttujien vuoksi mitään tarkkaa ylärajaa ei ole. Yleensä kuitenkin, koska tiedetään käytettävän suulakkeita, joiden läpimitta on aina 72 tuumaa (182,9 cm) ja sitäkin suurempi, P_1 ja P_2 :n välinen etäisyys kasvaa sen mukaisesti. Kun kalvokupla 10 on laajentunut, kupla tulee kosketukseen pääjähdytysvirtauksen kanssa. Koska kuviossa 1 esitetyssä ilmarenkaassa 18 on vain yksi purkausaukko 20, tässä tapauksessa pääjähdytysvirtaus on se jähdytysvirtaus, joka myös saa aikaan alennetun paineen vyöhykkeen venturivaikutuksella. Ilma

johdetaan ilmarenkaaseen 18 sisääntulojohdolla 22 ja syötetään ilmarenkaasta 18 purkuaukon 20 kautta, kuten nuolet osoittavat. Puhallussuhteen (BUR) ollessa 2:1, kalvo ohenee, ennen kuin se tulee kosketukseen pääjäähdytysvirtauksen kanssa, vähintään 30 %:iin ja mieluummin n. 5...20 %:iin putken alkupaksuudesta, sen lähtiessä suulakeraosta 12. Seurauksena on suuremmat sulamis-jännitykset, jotka muuttavat kiteytymiskinetiikkaa niin, että muodostuu runsain määrin pintatason sylindriittejä. Nämä pyrkivät tasoittamaan kalvopintaa ja alentamaan pinnan huntuisuutta ja lisäämään kiiltoa.

Lisäksi sulate asetetaan alttiiksi suuremmalle jännitykselle kiteytymistapahtuman aikana. Kuten Keller esittää (ks. A. Keller, J. Polym. Sci. 15, 31, 1955 ja A. Keller & M.H. Machis, J. Marco Sci. Physi, Bl 41 (1967)) tästä on seurauksena nopeampi kiteytyminen ja lyhyemmät induktioajat. Tämä pyrkii luomaan enemmän ytimenmuodostumiskohtia, jolloin huntuisuus vähenee ja kiilto lisääntyy.

Kuten aikaisemmin mainittiin, kalvo laajennetaan säteittäisesti vähintään 45° ja mieluummin 55° kulmassa, mitattuna pituus-akselista, ennen kuin se tulee kosketukseen pääjäähdytysvirran kanssa. Laajentaminen 55° suuremmilla kulmilla ja kaikkein mieluiten 65°...85° pyrkii nopeuttamaan kalvon ohenemista eli laajentumissuhdetta, joka taas pyrkii parantamaan kalvokuplan vakavuutta ja tuloksena saadun kalvon optisia ominaisuuksia.

Kalvoa laajennetaan ennen kuin se tulee kosketukseen pääjäähdytysvirtauksen kanssa vähintään 1,5 kertaa sen alkuläpimitta suulakeraon kohdalla, mieluummin ainakin 1,7 kertaa ja kaikkein mieluiten 1,8...6 kertaa sulan putken läpimitta sen jättäessä suulakeraon 12. Edullista on, että kalvon laajentaminen ainakin 1,7 kertaa sen alkuläpimitan verran osuu kaupallisten puhallussuhteiden alueelle, toisin sanoen kaupalliseen tarkoitukseen tulevien letkujen läpimitta-alueelle, ja on myös sillä puhallussuhdealueella, jossa tulokset ovat erinomaiset saavutettavan kalvon erinomaisen ohenemisen vuoksi. Suurin mahdollinen kalvon laajenemisaste ennen sen joutumista kosketukseen

pääjäähdytysvirtauksen kanssa riippuu useista eri tekijöistä, kuten käytettävien polymeerien ominaisuuksista, käytetyistä välineistä jne. Yleensä kuitenkin kalvoja voidaan laajentaa aivan kalvon särkymisrajan tienoille asti.

Jotta mahdollistetaan kalvon asianmukainen laajeneminen ja jotta muut tähän keksintöön kuuluvat tekijät tulevat otetuiksi oikein huomioon, tavanomaiset etäisyydet ja mitat, joita on käytetty muissa varhaisemman tekniikan mukaisissa menetelmissä, saattavat vaatia eräitä muutoksia.

Sen vuoksi yleensä, kuten kuvioissa 1 ja 4 on näytetty, purkuaukon 20 läpimitta on yhtä suuri tai suurempi kuin 1,6 kertaa suulakkeen läpimitta (suulakeraon läpimitta).

Mieluummin purkuaukon läpimitta on yhtä suuri kuin tai yli n. 1,8 ja kaikkein mieluiten n. 1,9...6,1 kertaa suulakkeen halkaisija. Nämä mitat soveltuvat myös useampiaukkoisiin ilmarenkaisiin ja mitat perustuvat sen purkuaukon läpimittaan, joka sijaitsee välittömästi ennen pääjäähdytysvirtausta. Kerroksellisten ilmarengasjärjestelmien kohdalla on toivottavaa, että kukin rengas täyttää mittavaatimukset, joita sovellettaisiin, mikäli järjestelmä toimisi yhden ilmarenkaan järjestelmänä.

Valinnaisesti ja mieluiten suulakkeen 16 ja jäähdytysrenkaan 18 välillä on osittainen tiiviste 24, joka ulottuu ilmarenkaan alapinnalta 26 noin $1/16 \dots 1/4$ tuumaa (1,6...6,4 mm) suulakkeen pinnan 28 yläpuolelle, asiaankuuluvan etäisyyden määräytyessä suulaketyypin, ilman virtausnopeuksien ja muiden muutujien mukaan. Osittainen tiiviste 24 voidaan valmistaa mistä tahansa sopivasta aineesta, mikä kestää toiminnalliset olosuhteet ja mieluiten se on valmistettu ruostumattomasta teräksestä. Osittainen tiiviste 24 asennetaan suulakkeen 16 ja jäähdytysrenkaan 18 väliin säätelämään tyhjötilaa kalvokuplan 10 ja suulakkeen 16 pinnan välisessä tilassa. Käytettäessä ilmarenkaita, joissa on useita purkuaukkoja, tyhjön säätely ei ole aina välttämätöntä, ja tilanteesta riippuen voidaan käyttää

täystiivistettä, osittaista tiivistettä tai ei tiivistettä lainkaan. Käytettäessä kerroksellisia ilmarenkaita suulaketta lähinnä oleva ilmarengas määrää mahdollisesti käytetyn tiivisteen tyyppin, joka vaaditaan niiden kriteerioiden mukaan, jotka on määriteltäviksi aikaisemmin yksiaukkoisten ja moniaukkoisten ilmarenkaiden yhteydessä. Etäisyys suulaketta 16 lähinnä olevan ilmarenkaan pohjasta suulakkeeseen, esimerkiksi ilmarenkaasta 18 suulakkeen 16 yläpintaan, riippuu käytettävän suulakkeen koosta. Täten, yleensä käytettäessä 3 tuuman (7,62 cm) suulaketta, ilmarengas on noin yhden tuuman (2,54 cm) päässä suulakkeen pinnan yläpuolella. Käytettäessä 12 tuuman (30,48 cm) suulaketta ilmarengas on noin 3 tuumaa (7,62 cm) suulakkeen pinnan yläpuolella. Näyttää kuitenkin siltä, että tietyissä oloissa suulakkeen ja ilmarenkaan välisen etäisyyden minimointi parantaa kalvon kirkkautta ja menetelmän toimivuutta.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä toimii erityyppisten jäähdytyslaitteistojen kanssa, kuten esimerkiksi monirengasjärjestelmän, joka on selostettu US-patenttijulkaisussa nro 4 330 501 tai kaksihuulisten ilmarenkaiden, kuten on selostettu US-patenttijulkaisuisissa nro 4 139 338 ja 4 145 177. Keksintö toimii myös kalvokuplan sisäisten jäähdytysmenetelmien kanssa, jota menetelmää on selostettu US-patenttijulkaisuisissa 4 115 048 ja 4 105 380. Kun kaksiaukkoisia jäähdytysrenkaita käytetään tämän keksinnön menetelmän yhteydessä, kaksoisaukoista purkautuva pääjäähdytysvirtaus on sellaisen väliaineen virtaus, kuten ilman, jolla on korkein massavirtaussuhde. Sen vuoksi se voi yleensä olla kaksoisaukoista virtaava yhdistetty ilmanvirtaus. Samalla tavoin, käytettäessä monia jäähdytysrenkaita, kalvokuplan laajenemisen tämän keksinnön osoittaman tavan mukaisesti tulee tapahtua ennen kuin kupla tulee kosketukseen pääjäähdytysvirtauksen kanssa, joka virtaus voidaan johtaa joko alimmista, keskimmäisistä tai ylimmistä jäähdytysrenkaista, tai voi olla ainakin kahdesta purkuaukosta virtaava yhdistetty jäähdytysaineen virtaus. Jäähdytysvirtaus voi muodostua mistä tahansa jäähdytysaineesta, joka edullisesti ei

ole myrkyllinen ja joka jäähdyttää tavalla, joka synnyttää alipainevyöhykkeen, kuten edellä on selostettu. Ilma on suositettu jäähdytinaine.

Jäähdytysilma on esimerkiksi edullisesti viilennettyä, kuten on tavallista. Esimerkiksi kun käytetään matalapaineisia, alhaisen tiheyden omaavia etyleenin sekapolymeerejä, jäähdytysilma on mieluiten viilennetty n. 40...60 °F (4...16°C) lämpötilaan. Tällaisen viilennetyn ilman käyttäminen mahdollistaa kalvokuplan nopeamman jäähdyttämisen, joka taas sallii korkeammat tuotantonopeudet ja parantuneet optiset tulokset, ja on sen vuoksi suotava menettely. Yleensä, kuten kuviossa 1 kaavamaisesti kuvatussa tapauksessa, viilennetty jäähdytysilma voidaan syöttää jäähdytysrenkaaseen määräsuhteessa n. 30...100 SCFM suulakkeen läpimitan tuumaa (2,54 cm) kohden.

Matalapaineisten, alhaisen tiheyden omaavien etyleenipolymeerien sula putki tavallisesti erkanelee suulakkeesta 380...480 °F (190...250 °C) lämpötilassa, mieluiten 400...450 °F (200...235 °C) lämpötilassa. Lämpötilan ollessa liian alhainen kalvon repeämisen mahdollisuus kasvaa ja n. 480 °F (250 °C) korkeammissa lämpötiloissa kasvaa polymeerin hajoamisen todennäköisyys. Hartsin minimilämpötila on sen sulamisindeksin funktio, alempien sulamisindeksien hartsit vaativat korkeampia käyttölämpötiloja. Kuitenkin on havaittu, että sulamislämpötila saattaa vaikuttaa optisiin ominaisuuksiin ja yleensä kalvon kirkkautta voidaan parantaa alemmissa lämpötiloissa.

Tämän keksinnön mukaista menetelmää voidaan soveltaa käytännössä laajan tuotantoasteikon puitteissa mitattuna suulaketuotantomääränä eli nauloja (kg) tunnissa suulakkeen ympäröimän tuumaa (cm) kohden (lbs/hr/in) (kg/tunti/cm). Ruiskupuristuskokeissa tunnetun tekniikan menetelmiä käyttäen on ollut mahdollista valmistaa näitä polymeereistä kirkasta kalvoa suulaketuotantomäärän ollessa hyvin alhaiset, vähemmän kuin n. 3 lb/hr/in (0,54 kg/h/cm) sulatetta suulakkeen ympäröimän suhteena. Kuitenkaan tunnetun tekniikan mukaan ei ole ollut mahdollista tuottaa korkean kirkkausasteen kalvoa käy-

tettäessä kalvoletkun valmistusmenetelmää kaupallisesti kiinnostavin suulaketuotantomäärin, siis yli n. 5 lb/ hr/in (0,89 kg/tunti/cm) suulakkeen ympärysmittaa, koska kalvonvalmistuksessa ei suulaketuotantomäärää voitu nostaa kaupallisesti kiinnostaville tasoille heikentämättä kalvon optisia ominaisuuksia, esimerkiksi aikaansaamalla epätyydyttäviä huntuisuus- ja kiiltoasteita. Lisäksi kalvoletkun valmistusmenetelmissä näiden hartsien suulaketuotantomäärää rajoittaa myös kuplan vakavuus. Tämän keksinnön edullisena piirteenä on se, että tuotantomäärät ovat parantuneet kalvokuplan vakavuuden edelleenkin säilyessä, ja odottamatta, tuotettujen kalvojen kirkkausaste on suhteellisen korkea. Täten tämän keksinnön menetelmän mukaisesti parannettu kalvon kirkkaus voidaan saada aikaan ja myös pystytään saavuttamaan suulaketuotantomäärät, jotka ylittävät tavallisesti kaupallisessa etyleenipolymeerin kalvoletkun tuotannossa käytetyt tuotantomäärät. Tämän keksinnön mukaista menetelmää voidaan kaikkein tuloksellisimmin käyttää suulaketuotantomäärillä, jotka ovat suuremmat kuin n. 5 lb/h/in (0,89 kg/h/cm), mieluummin 5...15 lb/h/in (0,89...2,68 kg/h/cm) ja kaikkein mieluiten n. 7...12 lb/h/in (1,25...2,15 kg/h/cm) suulakkeen ympärysmittasta.

Kuten edellä mainitussa US-patenttijulkaisussa 4 243 619 on selostettu, matalapaineisia, alhaisen tiheyden omaavia etyleenin sekapolymeerejä voidaan muovata kalvoksi ilman sulatteen repeytymistä, kun kalvoletkun puhalluspuristuksessa käytetään n. 50 mil (1,27 mm) suurempaa suulakerakoa. Tämän keksinnön menetelmän osalta suulakerako voi olla n. 50...n. 150 mil (1,27...3,81 mm), mutta myös pienempiä ja suurempia suulakerakoja voidaan käyttää. Tällä hetkellä mieluiten käytettävien suulakkeiden huulien muodot on selostettu saman hakijan nimissä olevassa US-patenttijulkaisussa 4.282.177. Yleensä, kuten em. julkaisussa on esitetty, suulakkeen huuli ja/tai virtausalue, joka on kosketuksessa sulaan polymeerimassaan, on joko divergoivassa tai konvergoivassa kulmassa suulakkeen kautta virtaavan polymeerimassan akselin suhteen. Tällaiset muodot vähentävät kalvotuotteen sulaterepeytymistä.

Tämän keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää säilyttämään ruiskupuristetun kalvokuplan symmetrinen kuplamuoto, eli säilyttämään sileä profiili mahdollisimman vähin pullistumin ja supistumin. Riippuen käytettävästä hartsista, suulakkeen ja suulakeraon koosta ja tuotantonopeudesta, saattaa olla välttämätöntä suorittaa joitain yritys- ja erehdys-ajoja, joilla etsitään optimi muotoilu kalvokuplan optimimuodon saavuttamiseksi. Seuraavien ajatusten mukaisesti alan asiantuntijat voivat saada aikaan halutun kalvokuplan muodon.

Yleensä voidaan tavanomaista, kaupan olevaa ilmarenngasta käyttää jäähdytysrenkaana tämän keksinnön mukaisen menetelmän yhteydessä.

Ainakin yhden tämän keksinnön yhteydessä käytettävän jäähdytysrenkaan huulien muoto on sellainen, että se saa aikaan ulkoisen alennetun paineen vyöhykkeen jäähdytysrenkaan huulien ja kalvokuplan välille. Tällaisella alipainevyöhykkeellä on tyhjövaikutus, joka vetää kalvokuplaa jäähdytysrengasta kohti. Yleensä sellaiset huulimuodot, jotka edesauttavat alipainevyöhykkeen syntymistä, ovat sellaisia, jotka sekä suuntaavat jäähdytysaineen kalvokuplaa vasten mahdollisimman yhdensuuntaisesti kalvokuplan suhteen että säilyttävät poikkileikkauksellisesti katsottuna rajoitetun tilan jäähdytysrenkaan ja kalvokuplan välillä, jonka tilan kautta jäähdytysaine virtaa. Erityisesti korkeampi alahuulen korkeus suosii yhdensuuntaista virtausta ja kuplan parantunutta vakavuutta. Eräissä tapauksissa alipainevyöhyke saattaa pyrkiä aiheuttamaan kalvokuplan poikkeaman kohti ilmarenkaan alahuulta tai kosketukseen sen kanssa, ellei kalvokuplan vahvuus koneen pitkittäissuunnassa ole suuri, tai ellei alahuulen korkeutta vähennetä, tai alahuulta vedetä suulakkeen pinnan sisään.

Alan asiantuntijat voivat edellä esitettyjen ajatusten perusteella valita asianmukaiset huulimuodot ja geometriset mittasuhteet, joilla saadaan aikaan tämän keksinnön mukainen halutunmuotoinen, stabiili kalvokupla.

Seuraavassa esitettävät esimerkit kuvaavat tarkemmin olosuhteita, joissa halutut tulokset saadaan.

Määritelmä "sulamisindeksi" tarkoittaa indeksiä määritettynä ASTM-D-1238 ehdon E antamin yksityiskohdin, mitattuna 190 °C asteessa ja ilmoitettuna grammoina per kymmenen minuuttia.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki esittää tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saavutetut parannetut optiset ominaisuudet. Tuloksia verrataan niihin, jotka on saatu käytettäessä tavanomaista menetelmää, tavanomaista yhden purkuaukon ilmarengasta ja tavanomaisia mittasuhteita purkuaukon ja suulakkeen läpimitan välillä.

Puhallettua kalvoa valmistettiin GRSN-7047:stä (eli etyleenin ja buteeni-1:n alhaisessa paineessa polymeroidusta sekapolymeristä, jonka sulamisindeksi on 1,0, tiheys 0,918 g/cm³ ja venytysviskositeetti-indeksi 2,6 ja jota myy Union Carbide Corporation).

Ruiskupuristin:	2,5 in (6,35 cm) läpimittainen, valmistaja National Rubber Machinery, suurin nopeus 210 kierr/min
Puristusruuvi:	L/D = 16/1 (pituus/halkaisija)
Suulake:	Tyyppi = 3 in (7,62 cm) läpimittainen rengasmainen kierukkakaran omaava tyyppi suulakerako = 108 mil (2,74 mm) lähtöpäässä

Tavanomainen ilmajäähdytysrengas oli Filmaster Design Model FDAR-R-3 yksipurkuaukkoinen ilmarengas, jossa oli 4 tangentialista ilmansyöttöaukkoa, jota käyttää 7,5 hevosvoiman (5,5 kw) moninopeuksinen puhallin, jonka suoritusteho on 750 kuutiotaalua minuutissa (21,2 m³/min) 15 tuumassa (38,1 cm) vettä, ja jonka huulien rako on säädettävissä. Tämän keksinnön yhteydessä käytetty ilmajäähdytysrengas oli Egan Machinery Co:n yksipurkuaukkoinen ilmarengas, jossa on 4 pystysuoraa

ilmansyöttöaukkoa, jota käyttää 7,5 hv:n (5,5 kw) moninopeuksinen puhallin, jonka suoritusteho on 750 ft³/min (21,2 m³/min) 15 tuumassa (38,1 cm) vettä, ja jonka huulien rako on säädettävissä.

Molempien suoritusten muut yksityiskohdat on esitetty alla:

	Menetelmät	
	Tavan- omainen	Tämän keks. muk.
Suulaketuotantomäärä (lb/hr in.) (kg/tunti/cm)	6,93 (1,24)	7,00 (1,25)
Ilmarenkaan purkuaukon läpimitta in (cm)	4,375 (11,112)	8,156 (20,716)
Jäähtymärajan korkeus, in (cm)	13,5 (34,3)	8 (20,32)
Sulatteen lämpötila °F (°C)	428 (220)	432 (222)
Puhallussuhde	3,0:1	3,9:1
Kalvon paksuus, mils (mm)	1,5 (0,038)	1,5 (0,038)
Ilmarenkaan korkeus suulakkeen yläpuolella in. (cm)	3/16 (0,476)	3/4 (1,905)
Suulakeraon läpimitta, in. (cm)	2,892 (7,346)	2,892 (7,346)
Kuplan läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde kuplan tullessa ensimmäisen kerran kosketukseen pääjäädytysvirran kanssa	1,124	2,420
Ilman purkuaukon läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde	1,513	2,820
Puhaltimen staattinen paine in. H ₂ O (cm H ₂ O)	12,5 (31,75)	12,5 (31,75)
Kalvokuplan vetokulma, joka ylläpidetään ainakin 1 in (2,54 cm) ennen kosketusta pääjäädytysvirtauksen kanssa	33°	73°

Molemmilla menetelmillä tuotetuista kalvoista määriteltiin optisina ominaisuuksina huntuisuus ja kiilto. Huntuisuus määriteltiin noudattaen ASTM D-1003:ssa annettuja menettelytapoja käyttäen. Kiilto määriteltiin ASTM D-2457:n mukaisesti.

Tulokset on esitetty taulukossa I:

Taulukko I

Optiset ominaisuudet	Menetelmät	
	Tavanomainen	Tämän keksinn.muk.
Huntuisuus %	11,1	8,1
Kiilto 45° himmeä	56,5	70,1
Kiilto 60° kiilloitettu	113,3	131,1

Esimerkki 2

Myös tämä esimerkki esittää tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saavutetut parannetut optiset ominaisuudet. Tuloksia verrataan niihin, jotka on saatu käytettäessä tavanomaista menetelmää, tavanomaista yhden purkuaukon ilmarengasta ja tavanomaisia mittasuhteita purkausaukon ja suulakkeen läpimitan välillä.

Puhallettua kalvoa valmistettiin GRSN-7047:stä, jossa on mukana 3/4 % (0,75 %) DFDC-0093:a, joka on hapettumisenestoaine, jota myy Union Carbide Corporation, ja 4,5 % DYNH-9:ää ytimen muodostumista edistävänä aineena (2 M.I. suurpainevalmistettu, alhaisen tiheyden omaava polyetyleni, jota myy Union Carbide Corporation) ja käyttäen seuraavaa laitteistoa:

Ruiskupuristin	2,5 in (6,35 cm) läpimittainen, valmistaa National Rubber Machinery, suurin nopeus 210 kierr/min
Puristusruuvi	pituus/läpimitta 4D 16:1
Suulake	tyyppi = 6 in (15,24 cm) läpimitta, rengasmainen kierukkakaran omaava tyyppi Suulakerako 105 mils (2,667 mm) lähtöpäässä

Tavanomainen ilmajäähdytysrengas oli Egan Machinery Co:n yksipurkausaukkoinen ilmarengas, jossa on 4 pystysuoraa ilmansyöttöaukkoa, jota käyttää 7,5 hv (5,5 kw) moninopeuksinen puhallin, jonka suoritusteho on 750 ft³/min (21,2 m³/min) 15 tuumassa (38,1 cm) vettä, ja jonka huulien rako on säädettävää tyyppiä. Tämän keksinnön yhteydessä käytetty jäähdytysrengas oli Sano Designin yksiaukkoisen ilmarengas, jossa on 4 pystysuoraa ilmansyöttöaukkoa, jota käyttää 7,5 hv (5,5 kw) puhallin suoritusteholtaan 750 ft³/min (21,2 m³/min) 15 tuumassa (38,1 cm) vettä, ja jonka huulien rako on säädettävää tyyppiä. Muut yksityiskohdat on esitetty alla:

	Menetelmät	
	Tavan- omainen	Tämän keks. muk.
Suulaketuotantomäärä lb/hr in. (kg/tunti/cm)	5,1 (0,911)	5,2 (0,929)
Ilmarenkaan purkuaukon läpimitta in (cm)	8,156 (20,716)	11,500 (29,21)
Jäähtymärajan korkeus, in (cm)	13 3/4 (34,92)	10 (25,4)
Sulatteen lämpötila °F (°C)	419 (215)	442 (228)
Puhallussuhde	2,0:1	2,0:1
Kalvon paksuus, mils (mm)	1,5 (0,038)	1,5 (0,038)
Ilmarenkaan korkeus suulakkeen yläpuolella in. (cm)	1/8 (0,32)	7/8 (2,22)
Suulakeraon läpimitta, in. (cm)	5,895 (14,973)	5,895 (14,973)
Kuplan läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde kuplan tullessa ensimmäisen kerran kosketukseen pääjäähdytysvirran kanssa	1,187	1,781
Ilman purkuaukon läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde	1,384	1,951
Puhaltimen staattinen paine in. H ₂ O (cm H ₂ O)	14,5 (36,8)	13 (33,0)
Kalvokuplan vetokulma, joka ylläpidetään ainakin 1 in (2,54 cm) ennen kosketusta pääjäähdytysvirtauksen kanssa	34°	72°

Tulokset huntuisuuden ja kiillon osalta esitetään taulukossa II:

Taulukko II

Optiset ominaisuudet	Menetelmät	
	Tavanomainen	Tämän keksinn.muk.
Huntuisuus %	6,2	3,5
Kiilto 45° himmeä	76,1	87,6
Kiilto 60° kiilloite ttu	153,3	172,4

Esimerkki 3

Myös tämä esimerkki esittää tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saavutetut parannetut optiset ominaisuudet. Tuloksia verrataan tavanomaisella menetelmällä saatuihin alla olevan mukaisesti.

Puhallettua kalvoa valmistettiin GRSN-7047:stä, jossa oli mukana 4 % DFDA-0073:a (2 M.I. suurpainevalmistettu LDPE liuku- ja takertumisenesto- ja suojavalmiste - saatavissa Union Carbide Corporationilta) seuraavaa laitteistoa käyttäen:

Ruiskupuristin:	2,5 in (6,35 cm) läpimittainen, valmistaja National Rubber Machinery, suurin nopeus 210 kierr/min
Puristusruuvi:	L/D = 16/1 (pituus/halkaisija)
Suulake:	Tyyppi = 6 in (15,24) läpimittainen rengasmaisen kierukkakaran omaava tyyppi suulakerako = 105 mils (2,67 mm) lähtöpäässä

Tavanomainen ilmajäähdytysrengas oli Egan Machinery Co:n yksipurkausaukkoinen ilmarengas, jossa on 4 pystysuoraa ilmansyöttöaukkoa, ja jota käyttää 7,5 hv (5,5 kw) moninopeuksinen puhallin suoritusteholtaan 750 ft³/min (21,2 m³/min) 15 tuumassa (38,1 cm) vettä, ja jonka huulien rako on säädettävää

tyyppiä. Tämän keksinnön yhteydessä käytetty jäähdytysrengas oli Sano Designin yksiaukkoinen ilmarengas, jossa on 4 pystysuoraa ilmansyöttöaukkoa, jota käyttää 7,5 hv (5,5 kw) moninopeuksinen puhallin suoritusteholtaan 750 ft³/min (21,2 m³/min) 15 tuumassa (38,1 cm) vettä, ja jonka aukon rako on säädettävää tyyppiä. Muut yksityiskohdat on esitetty alla:

	Menetelmät	
	Tavan- omainen	Tämän keks. muk.
Suulaketuotantomäärä (lb/hr in.) (kg/tunti/cm)	5,96 (1,064)	5,92 (1,057)
Ilmarenkaan purkuaukon läpimitta in (cm)	8,156 (20,716)	11,500 (29,21)
Jäähdytysrajan korkeus, in (cm)	43 (109,22)	16 (40,64)
Sulatteen lämpötila °F (°C)	435 (224)	433 (223)
Puhallussuhde	2,0:1	2,0:1
Kalvon paksuus, mils (mm)	1,5 (0,038)	1,5 (0,038)
Ilmarenkaan korkeus suulakkeen yläpuolella in. (cm)	1/8 (0,317)	1/2 (1,27)
Suulakeraon läpimitta, in. (cm)	5,895 (14,973)	5,895 (14,973)
Kuplan läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde kuplan tullessa ensimmäisen kerran kosketukseen pääjäähdytysvirran kanssa	1,187	1,781
Ilman purkuaukon läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde	1,384	1,951
Puhaltimen staattinen paine in. H ₂ O (cm H ₂ O)	9 (22,86)	9 (22,86)
Kalvokuplan vetokulma, joka ylläpidetään ainakin 1 in (2,54 cm) ennen kosketusta pääjäähdytysvirtauksen kanssa	34°	72°

Tulokset huntuisuuden ja kiillon osalta esitetään taulukossa III:

Taulukko III

Optiset ominaisuudet	Menetelmät	
	Tavanomainen	Tämän keksinn.muk.
Huntuisuus %	24,9	7,6
Kiilto 45° himmeä	26,2	70,9

Esimerkki 4

Tämä esimerkki edelleen esittää tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saavutetut parannetut optiset ominaisuudet. Tuloksia verrataan tavanomaisella menetelmällä saatuihin tuloksiin alla olevan mukaisesti.

Puhallettua kalvoa valmistettiin GRSN-7047:stä, jossa on mukana 4 % DYHN-9:ää, käyttäen seuraavaa laitteistoa:

Ruiskupuristin: 3,5 in (8,89 cm) läpimittainen, Gloucester, suurin nopeus 120 kierr/min
Puristusruuvi: L/D = 19:1 (pituus/halkaisija)
Suulake: Tyyppi = 12 in (30,48 cm) läpimittainen rengasmaisen kierukkakaran omaava tyyppi
suulakerako = 105 mil (2,67 mm)
lähtöpäässä

Tavanomainen ilmajäähdytysrengas oli Gloucester Eng. Companyn yksipurkausaukkoinen ilmarengas, jossa on 6 ilmansyöttöaukkoa, jota käyttää 10 hv (7,5 kw) moninopeuksinen puhallin, jonka suoritusteho on 1200 ft³/min (34 m³/min) 30 tuumassa (76,20 cm) vettä, ja jonka huulien rako on säädettävissä. Tämän keksinnön yhteydessä käytetty jäähdytysrengas oli Union Carbide Designin yksipurkuaukkoinen ilmarengas, jossa on 6 pystysuoraa ilmansyöttöaukkoa, jota käyttää 10 hv (7,5 kw) puhallin suoritusteholtaan 1200 ft³/min (34 m³/min) 30 tuumassa (76,20 cm) vettä, ja jonka huulien rako on säädettävissä. Muut yksityiskohdat on esitetty alla:

	Menetelmät	
	Tavan- omainen	Tämän keks. muk.
Suulaketuotantomäärä lb/hr in. (kg/tunti/cm)	6,5 (1,161)	7,6 (1,357)
Ilmarenkaan purkuaukon läpi- mitta in (cm)	14,125 (35,877)	24,500 (62,23)
Jäähtymärajan korkeus, in (cm)	20 (50,8)	13,5 (34,3)
Sulatteen lämpötila °F (°C)	414 (212)	430 (221)
Puhallussuhde	2,1:1	2,3:1
Kalvon paksuus, mils (mm)	1,4 (0,0356)	1,5 (0,038)
Ilmarenkaan korkeus suulak- keen yläpuolella in. (cm)	1/8 (0,317)	2,7/8 (7,302)
Suulakeraon läpimitta, in. (cm)	11,895 (30,213)	11,895 (30,213)
Kuplan läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde kuplan tullessa ensimmäisen kerran kosketukseen pääjäähdetysvirran kanssa	1,09	1,98
Ilman purkuaukon läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde	1,19	2,06
Puhaltimen staattinen paine in. H ₂ O (cm H ₂)	21 (53,34)	21,5 (54,61)
Kalvokuplan vetokulma, joka ylläpidetään ainakin 1 in (2,54 cm) ennen kosketusta pääjääh- dytysvirtauksen kanssa	34°	83°

Tulokset huntuisuuden ja kiillon osalta on esitetty alla tau-
lukossa IV.

Taulukko IV

Optiset ominaisuudet	Menetelmät	
	Tavanomainen	Tämän keksinn.muk.
Huntuisuus %	10,4	7,3
Kiilto 45° himmeä	55,6	71,3

Seuraavat esimerkit 5 ja 6 eittävät tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saavutettavat parannukset suurimpaan mahdolliseen suulaketuotantomäärään. Tuloksia verrataan tavanomaisella menetelmällä saatuihin tuloksiin.

Esimerkki 5

Puhallettua kalvoa valmistettiin GRSN-7047:stä seuraavin laittein:

Ruiskupuristin: 2,5 in (6,35 cm) läpimittainen,
Gloucester, suurin nopeus 210 kierr/min
Puristusruuvi: L/D = 16:1 (pituus/halkaisija)
Suulake: Tyyppi = 3 in (7,62 cm) läpimittai-
nen rengasmaisen kierukkakaran omaava
tyyppi
suulakerako = 108 mils (2,74 mm)
lähtöpäässä

Tavanomainen ilmajäähdytysrengas oli Filmaster Design yksi-
purkausaukkoinen ilmarengas, jossa on 4 tangentiaalista ilman-
syöttöaukkoa, jota käyttää 7,5 hv (5,5 kw) moninopeuksinen
puhallin, jonka suoritusteho on 750 ft³/min (21,2 m³/min) 15
tuumassa (38,1 cm) vettä, ja jonka huulien rako on säädettä-
vissä. Tämän keksinnön yhteydessä käytetty jäähdytysrengas oli
Egan Machinery Co:n yksiaukkoisen ilmarengas, jossa on 4 pys-
tysuoraa ilmansyöttöaukkoa, jota käyttää 7,5 hv (5,5 kw) moni-
nopeuksinen puhallin suoritusteholtaan 750 ft³/min (21,2 m³/
min) 15 tuumassa (38,1 cm) vettä, ja jonka aukon korkeus on
säädettävissä. Muut yksityiskohdat ja tulokset on esitetty
alla:

	Menetelmät	
	Tavan- omainen	Tämän keks. muk.
Suurin mahdollinen tuotantomäärä lb/hr/in. (kg/tunti/cm)	7,07 (1,263)	8,91 (1,591)
Ilmarenkaan purkuaukon läpi- mitta in (cm)	4,375 (11,112)	8,156 (20,716)

Jäähtymärajan korkeus, in (cm)	14,5 (36,83)	11 (27,9)
Sulatteen lämpötila °F (°C)	426 (219)	430 (221)
Puhallussuhde	3,0:1	3,9:1
Kalvon paksuus, mils (mm)	1,5 (0,038)	1,5 (0,038)
Ilmarenkaan korkeus suulak- keen yläpuolella in. (cm)	1/8 (0,317)	3/4 (1,905)
Suulakeraon läpimitta, in.) (cm)	2,892 (7,346)	2,892 (7,346)
Kuplan läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde kuplan tullessa ensimmäisen kerran kosketukseen pääjäähdytysvirran kanssa	1,124	2,420
Purkuaukon läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde	1,513	2,820
Kuplan vetokulma, joka säilyte- tään ainakin 1 in (2,54 cm) ennen kosketusta pääjäähdytys- virran kanssa	330	730
Puhaltimen staattinen paine in. H ₂ O (cm H ₂ O)	11,5 (29,21)	12,5 (31,75)
% parannus tuotantomäärässä		26

Esimerkki 6

Kalvoletkua valmistettiin GRSN-7047:stä seuraavia laitteita käyttäen:

Ruiskupuristin:	2,5 in (6,35 cm) läpimittainen, valmistaja National Rubber Machinery, suurin nopeus 210 kierr/min
Puristusruuvi:	L/D = 16:1 (pituus/halkaisija)
Suutin:	Tyyppi = 6 in (15,24 cm) läpimit- tainen rengasmainen kierukkakaran omaava tyyppi suulakerako = 105 mil (2,67 mm) lähtöpäässä

Tavanomainen ilmajäähdytysrengas oli Egan Machinery Co:n yksi-
purkausaukkoinen ilmarengas, jossa on 4 pystysuoraa ilmansyöt-
töaukkoa, jota käyttää 7,5 hv (5,5 kw) moninopeuksinen puhal-
lin, jonka suoritusteho on 750 ft³/min (21,2 m³/min) 15 tuu-
massa (38,1 cm) vettä, ja jonka huulien korkeus on säädetä-

vissä. Tämän keksinnön yhteydessä käytetty jäähdytysrengas oli Sano Designin yksipurkuaukkoinen ilmarengas, jossa on 4 pystysuoraa ilmansyöttöaukkoa, jota käyttää 7,5 hv (5,5 kw) puhallin suoritusteholtaan 750 ft³/min (21,2 m³/min) 15 tuumassa (38,1 cm) vettä, ja jonka aukon korkeus on säädettävissä. Muut yksityiskohdat on esitetty alla:

	Menetelmät	
	Tavan- omainen	Tämän keks. muk.
Suurin saavutettavissa oleva tuotantomäärä lb/hr/in. (kg/tunti/cm)	5,1 (0,911)	11,2 (2,000)
Ilmarenkaan purkuaukon läpimitta in (cm)	8,156 (20,716)	11,500 (29,219)
Jäähdytysmärajan korkeus, in (cm)	13 3/4 (34,92)	43 (109,22)
Sulatteen lämpötila °F (°C)	419 (215)	462 (239)
Puhallussuhde	2,0:1	2,0:1
Kalvon paksuus, mils (mm)	1,5 (0,038)	1,5 (0,038)
Ilmarenkaan korkeus suulakkeen yläpuolella in. (cm)	1/4 (0,64)	1 (2,54)
Suulakeraon läpimitta, in. (cm)	5,895 (14,973)	5,895 (14,973)
Purkuaukon läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde	1,13	1,951
Kuplan läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde kuplan tullessa ensimmäisen kerran kosketukseen pääjäähdytysvirran kanssa	1,187	1,781
Kuplan vetokulma, joka ylläpidetään ainakin 1 in (2,54 cm) ennen kosketusta pääjäähdytysvirtauksen kanssa	34°	72°
Puhaltimen staattinen paine in. H ₂ O (cm H ₂ O)	14,5 (36,83)	12,5 (31,75)
% parannus tuotantomäärässä	-	120

Esimerkki 7

Tämä esimerkki kuvaa parannettujen optisten ominaisuuksien saavuttamisen keksinnön esittämällä uudella järjestelmällä käytettäessä kaksipurkuaukkoista ilmarengasta.

Puhallettua kalvoa valmistettiin GRSN-7047:stä seuraavia laitteita käyttäen:

Ruiskupuristin:	2,5 in (6,35 cm) läpimittainen, valmistaja National Rubber Machinery, suurin nopeus 210 kierr/min
Puristusruuvi:	L/D = 16:1 (pituus/halkaisija)
Suulake:	Tyyppi = 3 in (7,62 cm) läpimittainen rengasmaisen kierukkakaran omaava tyyppi suulakerako = 108 mil (2,74 mm) lähtöpäässä

Tämän keksinnön yhteydessä käytetty ilmajäähdytysrengas oli Uniflo Systems, Inc:n kaksipurkausaukkoisen ilmarengas, jossa on 4 pystysuoraa ilmansyöttöaukkoa, jota käyttää 7,5 hv (5,5 kw) moninopeuksinen puhallin, jonka suoritusteho on 750 ft³/min (21,2 m³/min) 15 tuumassa (38,1 cm) vettä, ja jonka huulien rako on säädettävissä. Muut yksityiskohdat on esitetty alla:

	Tämän keksinnön mukainen menetelmä
Suulaketuotantomäärä lb/hr in. (kg/tunti/cm)	6,22 (1,111)
Ilmarenkaan purkuaukon läpimitta in (cm)	8,625 (21,907)
Jäähtymärajan korkeus, in (cm)	9 (22,86)
Sulatteen lämpötila °F (°C)	415 (213)
Laajennussuhde	3,1:1
Kalvon paksuus, mils (mm)	1,5 (0,038)

Ilmarenkaan korkeus suulakkeen yläpuolella in. (cm)	2 (5,08)
Suulakeraon läpimitta, in. (cm)	2,892 (7,346)
Kuplan läpimitan suhde suulakeraon läpimittaan ennen ensimmäistä kosketusta pääjähdytysvirran kanssa	2,982
Purkuaukon läpimitan suhde suulakeraon läpimittaan	2,896
Kuplan vetokulma, joka ylläpidetään ainakin 1 in (2,54 cm) ennen kosketusta pääjähdytysvirtauksen kanssa)	55°
Puhaltimen staattinen paine in. H ₂ O (cm H ₂ O)	12,5 (31,75)

Optisista ominaisuuksista määritettiin huntuisuus ja kiilto. Huntuisuus määritettiin samoin kuin on selostettu aikaisempien esimerkkien kohdalla. Tulokset esitetään seuraavassa:

Optiset ominaisuudet	Tämän keksinnön mukainen menetelmä
Huntuisuus %	4,9
Kiilto 45° himmeä	73,3
Kiilto 60° kiilloitettu	118,2

Esimerkki 8

Puhallettua kalvoa valmistettiin suuren tiheyden omaavasta Union Carbide Corporationin valmistamasta etyleenibuteeni-sekapolymeerihartsista, jonka tyyppimerkintä on GRSN-6091, tiheys 0,950 g/cm³ ja venytysviskositeetti noin 2,6. Laitteisto oli seuraava:

Ruiskupuristin:	3,5 in (7,62 cm) läpimittainen, Gloucester Engineering Co, suurin nopeus 120 kierr/min
Puristusruuvi:	L/D = 19:1 (pituus/halkaisija)

Suulake: Tyyppi = 6 in (15,24 cm) läpimit-
 tainen rengasmainen kierukkakaran
 omaava tyyppi
 suulakerako = 95 mils (2,41 mm)
 lähtöpäässä

Tämän keksinnön yhteydessä käytetty jäähdytysrengas oli Sano Designin yksipurkuaukkoinen ilmarengas, jossa on 4 pystysuoraa ilmansyöttöaukkoa, jota käyttää 7,5 hv (5,5 kw) puhallin suoritus-
 teholtaan 750 ft³/min (21,2 m³/min) 15 tuumassa (38,1 cm) vettä, ja jonka huulien rako on säädettävissä. Muut yksityis-
 kohdat on esitetty alla:

	Tämän keksinnön mukainen menetelmä
Suulaketuotantomäärä lb/hr/in. (kg/tunti/cm)	5,2 (2,356)
Ilmarenkaan purkuaukon läpi- mitta in (cm)	11,500 (29,219)
Jäähtymärajan korkeus, in (cm)	10 (25,4)
Sulatteen lämpötila °F (°C)	226 (108)
Puhallussuhde	2,0:1
Kalvon paksuus, mils (mm)	1,0 (0,025)
Ilmarenkaan korkeus suulak- keen yläpuolella in. (cm)	2 (5,08)
Suulakeraon läpimitta, in. (cm)	5,895 (14,973)
Kuplan läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde ennen ensimmäistä kosketusta pääjäähdytysvirran kanssa	1,781
Purkuaukon läpimitan ja suulakeraon läpimitan suhde	1,951
Kuplan vetokulma, joka ylläpidetään ainakin 1 in (2,54 cm) ennen kosketusta pääjäähdytysvirtauksen kanssa)	72°
Puhaltimen staattinen paine in. H ₂ O (cm H ₂ O)	13 (33,02)

Huntuisuus- ja kiiltokokeiden tulokset on esitetty alla:

Taulukko VIII

Optiset ominaisuudet	Tämän keksinnön mukainen menetelmä
Huntuisuus %	8,0
Kiilto 45° himmeä	65,0

Kuten edellä olleista esimerkeistä huomataan, menetelmä tuottaa suhteellisen korkean kirkkausasteen kalvoja. Tosiasia on, että suurimmalla osalla tämän keksinnön mukaisella menetelmällä tuotetuista kalvoista on huntuisuusarvo alle 8,5 %. Monien tällä menetelmällä tuotettujen kalvojen huntuisuusarvot ovat 6 %:n ja 1 %:n välillä, riippuen tietenkin toimintaoloista. Lisäksi huomataan todella merkittävät parannukset saaduissa suulaketuotantomäärissä, verrattuna tavanomaisiin menetelmin ja laittein saatuihin tuloksiin. Suulaketuotantomäärät, jotka ovat 7 ja 12 lb/h/in (0,02...2,1 kg/tunti/cm) välillä, ovat tavallisia, ja joissakin tapauksissa on saavutettu yli 15 in/h/in (2,7kg/h/cm) annostuksia, ja kaupalliseen tuotantoon soveltuvat annostukset aina 30 lb/h/in (5,36 kg/h/cm) asti ovat mahdollisia.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä, puhalletun kalvon valmistamiseksi normaalisti kiinteästä termoplastisesta hartsista, jonka venytysviskositeetti-indeksi on pienempi kuin noin 6, t u n n e t t u siitä, että hartsi ruiskupuristetaan putkimaisen kalvosuulakkeen suulakehuulien läpi sulaksi putkeksi, sula putki laajennetaan säteittäisesti vähintään 45° kulmassa, mitattuna laajenevan kalvokuplan pituusakselista, sanottu kulma säilytetään olennaisesti ainakin 45° :ssa vähintään yhden tuuman (2,54 cm) pituudelta pitkin pituussuuntaista poikkileikkausta, joka on otettu pitkin laajenevan kalvokuplan pituusakselia, ja että kalvokupla saatetaan tämän jälkeen kosketukseen pääjähdytysvirtauksen kanssa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalvokuplaa laajennetaan, kunnes kalvokupla on vähintään 1,5 kertaa sulan putken läpimitta sen jättäessä suulakehuulet, ennen kuin se tulee kosketukseen pääjähdytysvirtauksen kanssa.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalvokuplaa ohennetaan ainakin noin 30 %:iin sen alkuperäisestä paksuudesta putken lähtiessä puristussuulakkeesta, ennen kalvon tuloa kosketukseen pääjähdytysvirtauksen kanssa.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalvokuplaa laajennetaan säteittäisesti vähintään 55° kulmassa.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalvokuplaa laajennetaan säteittäisesti kulmassa, joka on noin 65° ...noin 85° .

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että purkausaukon läpimitta on yhtä suuri tai suurempi kuin 1,6 kertaa suulakkeen halkaisija.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että normaalisti kiinteän termoplastisen hartsin venytysviskositeetti-indeksi on noin 2...noin 4,5.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että normaalisti kiinteä termoplastinen hartsi on matalapaineinen, alhaisen tiheyden omaava etyleenipolymeeri.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että matalapaineinen, alhaisen tiheyden omaava etyleenipolymeeri on sekapolymeeri, jossa on korkeintaan 15 mooliprosenttia vähintään yhtä $C_3...C_8$ -alfaolefiini-hiilivetyseka-
monomeeriä, ja jonka polymeerin tiheys on noin 0,91...noin 0,94 g/cm³.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että normaalisti kiinteä termoplastinen hartsi on matalapaineinen, suuren tiheyden omaava etyleenipolymeeri.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pääjähdytysvirtaus käsittää ilmaa.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suulaketuotantomäärä on suurempi kuin noin 5 lb/hr/in 0,893 kg/h/cm.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuotettujen kalvojen huntuisuus on alle 8,5 %.

14. Parannus menetelmään, jolla valmistetaan puhallettua kalvoa normaalisti kiinteästä termoplastisesta hartseista, jonka venytysviskositeetti-indeksi on pienempi kuin noin 6, jossa menetelmässä hartsi ruiskupuristetaan putkimaisen kalvosuulakkeen suulakehuulien läpi sellaisissa oloissa ja ta-

valla, jotta sanotusta hartsista muodostuu sula putki, laajennetaan sulaa putkea niin, että se laajetessaan muodostaa kalvokuplan, ja että johdetaan väliainevirtaus ainakin yhdestä purkuaukosta niin, että kalvokuplan ulkopuolelle muodostuu alennetun paineen vyöhyke, jolloin kalvokupla jäähdytetään pääjäähdytysvirtauksella, t u n n e t t u siitä, että kalvokupla laajennetaan säteittäisesti vähintään 45° kulmassa mitattuna laajenevan kalvokuplan pituusakselista, jolloin kulma säilytetään olennaisesti vähintään 45° :ssa ainakin yhden tuuman (2,54 cm) pituudelta pitkin pituussuuntaista poikkileikkausta, laskettuna kalvokuplan pituusakselin kautta, ennen kosketusta pääjäähdytysvirtauksen kanssa.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t t u siitä, että kalvokuplaa laajennetaan, kunnes kalvokupla on vähintään 1,5 kertaa sulan putken läpimitta sen lähtiessä suulakehuulista, ennen kuin se tulee kosketukseen pääjäähdytysvirtauksen kanssa..

16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t t u siitä, että kalvokuplaa laajennetaan, kunnes kalvokupla on vähintään 1,7 kertaa sulan putken läpimitta sen lähtiessä suulakehuulista, ennen kuin se tulee kosketukseen pääjäähdytysvirtauksen kanssa.

17. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t t u siitä, että kalvokuplaa laajennetaan, kunnes kalvokupla on läpimitaltaan noin 1,8...6 kertaa sulan putken läpimitta sen lähtiessä suulakehuulista, ennen kuin se tulee kosketukseen pääjäähdytysvirtauksen kanssa.

18. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t t u siitä, että kalvokuplaa ohennetaan vähintään noin 30 %:iin alkuperäispaksuudesta kalvoputken lähtiessä ruiskupuristusuulakkeesta, ennen kuin se tulee kosketukseen pääjäähdytysvirtauksen kanssa.

19. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että kalvokuplaa ohennetaan noin 5...20 prosent-
tiin alkuperäisestä paksuudesta putken lähtiessä ruiskupuris-
tussuulakkeesta, ennen kuin se tulee kosketukseen pääjääh-
dytysvirtauksen kanssa.

20. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että pääjäähdetytysvirtaus suunnataan kalvokuplaa
vastaan tavalla, joka saa aikaan alennetun paineen vyöhykkeen.

21. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että kalvokuplaa laajennetaan säteittäisesti vähin-
tään 55° kulmassa.

22. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että kalvokuplaa laajennetaan säteittäisesti kul-
massa, joka on noin 65°...85°.

23. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että purkausaukon läpimitta on yhtä suuri tai suu-
rempi kuin 1,6 kertaa suulakkeen läpimitta.

24. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että ilman purkausaukon läpimitta on yhtä suuri tai
suurempi kuin 1,8 kertaa suulakkeen läpimitta.

25. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että ilman purkausaukon läpimitta on noin 1,9...6,1
kertaa suulakkeen läpimitta.

26. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että normaalisti kiinteään termoplastisen hartsin
venytysviskositeetti-indeksi on noin 2...noin 4,5.

27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että normaalisti kiinteä termoplastinen hartsi on
matalapaineinen, alhaisen tiheyden omaava etyleenipolymeeri.

28. Patenttivaatimuksen 27 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että matalapaineinen, alhaisen tiheyden omaava
etyleenipolymeeri on sekapolymeeri, jossa on korkeintaan 15
mooliprosenttia vähintään yhtä $C_3...C_8$ -alfaolefiini-hiilivety-
sekapolymeeriä, kun polymeerin tiheys noin 0,91...noin 0,94
 g/cm^3 .

29. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että normaalisti kiinteä termoplastinen hartsi on
matalapaineinen, suuren tiheyden omaava etyleenipolymeeri.

30. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että pääjähdytysvirtaus käsittää ilmaa.

31. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että suulaketuotantomäärä on suurempi kuin noin 5
lb/h/in (n. 0,893 kg/h/cm).

32. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että suulaketuotantomäärä on noin 7...12 lb/h/in
(n. 1,25...2.15 kg/tunti/cm).

33. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että tuotettujen kalvojen huntuisuus on pienempi
kuin 8,5 %.

34. Patenttivaatimuksen 14 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että tuotettujen kalvojen huntuisuus on 1...6 %.

35. Parannus menetelmään, jolla valmistetaan puhallettua kal-
voa normaalisti kiinteästä termoplastisesta hartsista, jonka
venytysviskositeetti-indeksi on noin 2...n. 4,5, jossa mene-
telmässä hartsi puristetaan putkimaisen kalvosuulakkeen suu-
lakehuulien läpi sellaisissa oloissa ja tavalla, jotta hart-
sista muodostuu sula putki, ja sula putki laajennetaan muo-
dostamaan kalvokupla johtamalla väliainevirtaus ainakin yhdes-
tä purkuaukosta niin, että kalvokuplan ulkopuolelle syntyy
alennetun paineen vyöhyke, ja jossa kalvokupla jäähdytetään

pääjähdytysvirtauksella, t u n n e t t u siitä, että a) kalvokupla laajennetaan säteittäisesti vähintään 55° kulmassa, mitattuna kalvokuplan pituusakselista kalvon pintaa kohden, b) kalvokupla säilytetään olennaisesti tarkasti mainitussa kulmassa vähintään yhden tuuman (2,54 cm) pituudelta laajenevaa kalvokuplaa pitkin, c) kalvokupla laajennetaan, kunnes se on vähintään 1,5 kertaa sulan putken läpimitta sen lähtiessä suulakehuulista, ja d) kalvokuplan paksuus ohennetaan noin 30 %iin sulan putken alkuperäisestä paksuudesta sen lähtiessä suulakehuulista, ja että kukin vaihe a)...d) tapahtuu ennen kuin kupla tulee kosketukseen pääjähdytysvirtauksen kanssa.

36. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t t u siitä, että kohdassa a) mainittua kalvokuplaa laajennetaan säteittäisesti kulmassa, joka on noin 65° ... 85° ja että kohdassa b) mainittu kulma säilytetään noin 65° ... 85° :ssa.

37. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t t u siitä, että kohdassa c) mainittua kalvokuplaa laajennetaan, kunnes kalvokupla on vähintään 1,7 kertaa sulan putken läpimitta sen lähtiessä suulakehuulista.

38. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t t u siitä, että kohdassa c) mainittua kalvokuplaa laajennetaan, kunnes kalvokupla on läpimitaltaan noin 1,8...noin 6 kertaa sulan putken läpimitta sen lähtiessä suulakehuulista.

39. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t t u siitä, että kohdassa d) mainitun kalvokuplan paksuutta ohennetaan noin 5...20 prosenttiin sulan putken alkuperäisestä paksuudesta sen lähtiessä suulakehuulista, ennen kuin se tulee kosketukseen pääjähdytysvirtauksen kanssa.

40. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t t u siitä, että pääjähdytysvirtaus johdetaan kalvokuplaa vastaan niin, että muodostuu alennetun paineen vyöhyke.

41. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että ilmanpurkausaukon läpimitta on yhtä suuri tai
suurempi kuin 1,6 kertaa suulakkeen läpimitta.

42. Patenttivaatimuksen 36 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että ilmanpurkausaukon läpimitta on yhtä suuri tai
suurempi kuin 1,8 kertaa suulakkeen läpimitta.

43. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että ilmanpurkausaukon läpimitta on noin 1,9...noin
6,1 kertaa suulakkeen läpimitta.

44. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että sanottu normaalisti kiinteä termoplastinen
hartsia on matalapaineinen, alhaisen tiheyden omaava etyleeni-
polymeeri.

45. Patenttivaatimuksen 44 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että matalapaineinen, alhaisen tiheyden omaava
etyleenipolymeeri on sekapolymeeri, jossa on korkeintaan 15
mooliprosenttia vähintään yhtä C₃...C₈-alfaolefiini-hiilivety-
seksimonomeeria, jolloin polymeerin tiheys on noin 0,91...noin
0,94 g/cm³.

46. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että normaalisti kiinteä termoplastinen hartsia on
matalapaineinen, suuren tiheyden omaava etyleenipolymeeri.

47. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että pääjähdytysvirtaus käsittää ilmaa.

48. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että suulakeannostus on suurempi kuin noin 5 lb/h/
in (n. 0,89 kg/tunti/cm).

49. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että suulakeannostus on n. 7...12 lb/h/in (n. 1,25
...2,15 kg/h/cm).

50. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että tuotettujen kalvojen huntuisuus on alle 8,5
%.

51. Patenttivaatimuksen 35 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että tuotettujen kalvojen huntuisuus on noin 1...
n.6 %.

52. Parannus menetelmään, jolla tuotetaan puhallettua kalvoa matalapaineisesta, alhaisen tiheyden omaavasta etyleenipolymeeristä, jonka menetelmän mukaan polymeeri ruiskupuristetaan putkimaisen kalvosuulakkeen suulakehuulien läpi oloissa ja tavalla, jotta muodostuu polymeerin sula putki, jonka annetaan laajentua kalvokuplaksi johtamalla väliainevirtaus vähintään yhdestä purkausaukosta tavalla, joka saa aikaan alennetun paineen vyöhykkeen kalvokuplan ulkopuolelle, ja kalvokupla jäähdytetään pääjähdytysvirtauksella, t u n n e t t u siitä, että a) polymeeri ruiskupuristetaan suulaketuotantomäärällä noin 7...noin 12 lb/h/in (n. 1,25...2,15 kg/h/cm), b) kalvokupla laajennetaan säteittäisesti vähintään 55° kulmassa, mitattuna kalvokuplan pituusakselista kalvokuplan pintaa kohden, c) vähintään 55° kulman olennaisen säilyttämisen vähintään yhden tuuman (2,54 cm) pituudella pitkin pituussuuntaista poikkileikkausta, mitattuna pitkin laajenevan kalvokuplan pituusakselia, d) kalvokupla laajennetaan, kunnes se on vähintään 1,7 kertaa sulan putken läpimitta sen lähtiessä suulakehuulista ja e) kalvokuplan paksuutta ohennetaan, kunnes kalvokupla on ohentunut noin 5...noin 20 prosenttiin sulan putken alkuperäisestä paksuudesta sen lähtiessä suulakehuulista, ja kukin vaihe a)...e) tapahtuu ennen kuin kupla tulee kosketukseen pääjähdytysvirtauksen kanssa.

53. Patenttivaatimuksen 52 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että kohdassa b) kalvokupla laajennetaan säteittäisesti kulmassa, joka on noin 65°...85° ja että kohdassa c) kulma säilytetään noin 65°...85°.

54. Patenttivaatimuksen 52 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että kohdassa d) mainittu kalvokupla laajennetaan,
kunnes se on noin 1,8...noin 6 kertaa sulan putken läpimitta
sen lähtiessä suulakehuulista.

55. Patenttivaatimuksen 52 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että pääjäähdytysvirtaus suunnataan kalvokuplaa
vastaan tavalla, joka saa aikaan alennetun paineen vyöhykkeen.

56. Patenttivaatimuksen 52 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että ilmanpurkausaukon läpimitta on yhtä suuri tai
suurempi kuin 1,8 kertaa suulakkeen läpimitta.

57. Patenttivaatimuksen 52 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että ilmanpurkausaukon läpimitta on noin 1,9...6,1
kertaa suulakkeen läpimitta.

58. Patenttivaatimuksen 52 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että matalapaineinen, alhaisen tiheyden omaava
etyleenipolymeeri on sekapolymeeri, joka sisältää korkeintaan
15 mooliprosenttia vähintään yhtä C₃...C₈-alfaolefiini-hiili-
vetysekamonomeriä, jolloin polymeerin tiheys on noin 0,91
...noin 0,94 g/cm³.

59. Patenttivaatimuksen 52 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että pääjäähdytysvirtaus käsittää ilmaa.

60. Patenttivaatimuksen 52 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että tuotettujen kalvojen huntuisuus on alle 8,5 %.

61. Patenttivaatimuksen 52 mukainen parannus, t u n n e t -
t u siitä, että tuotettujen kalvojen huntuisuus on noin 1...6
%.

62. Patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä valmistetut
kalvot.

FIG. 1

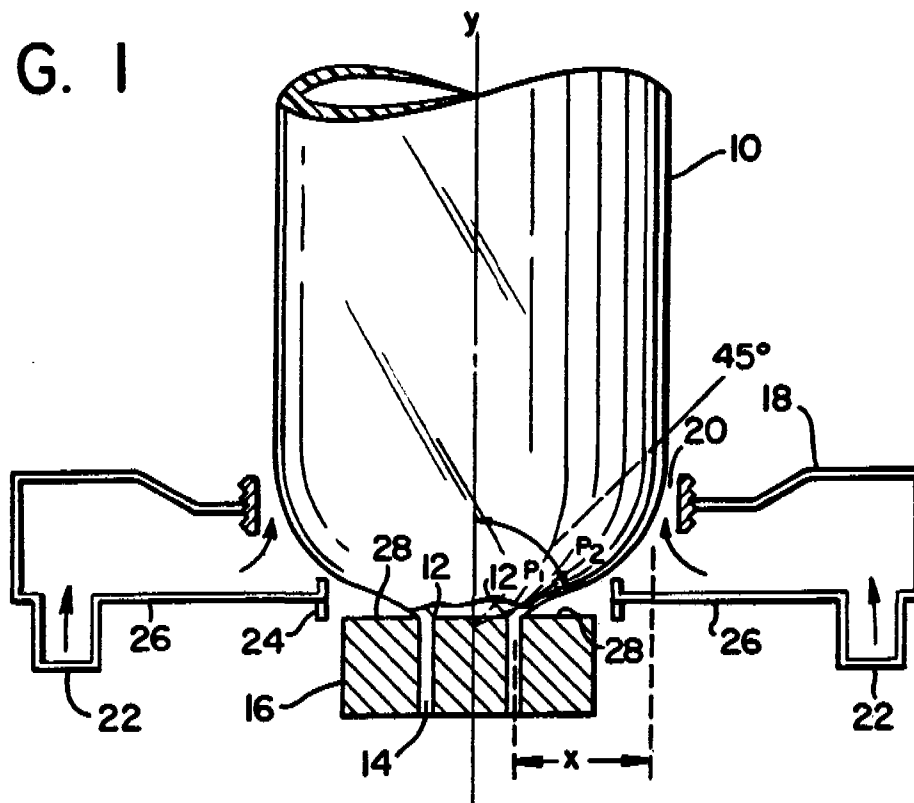


FIG. 2

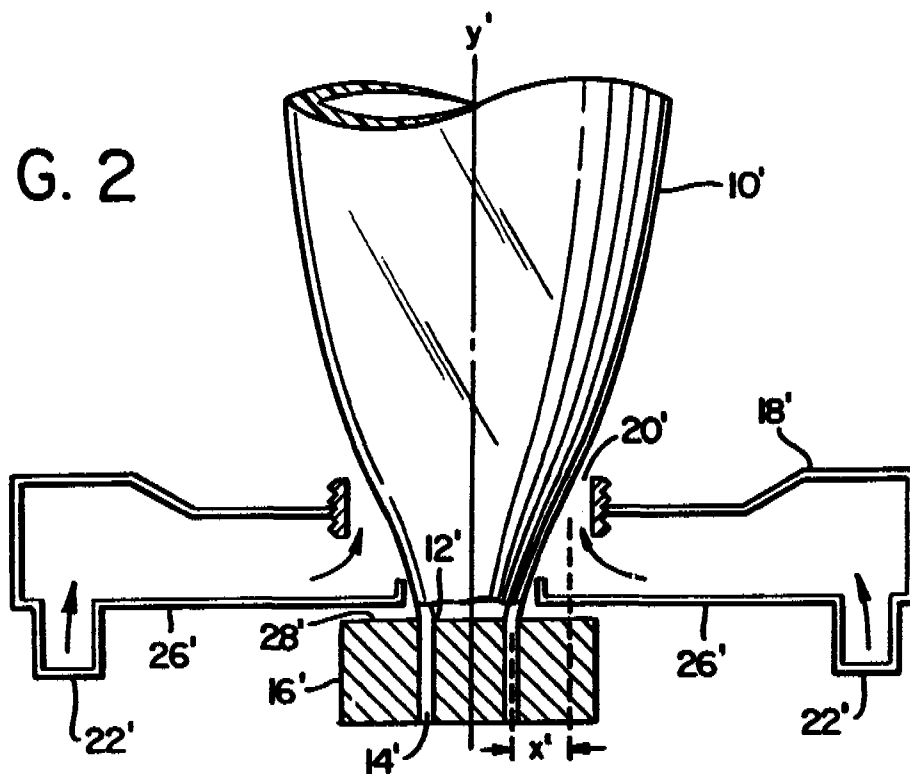
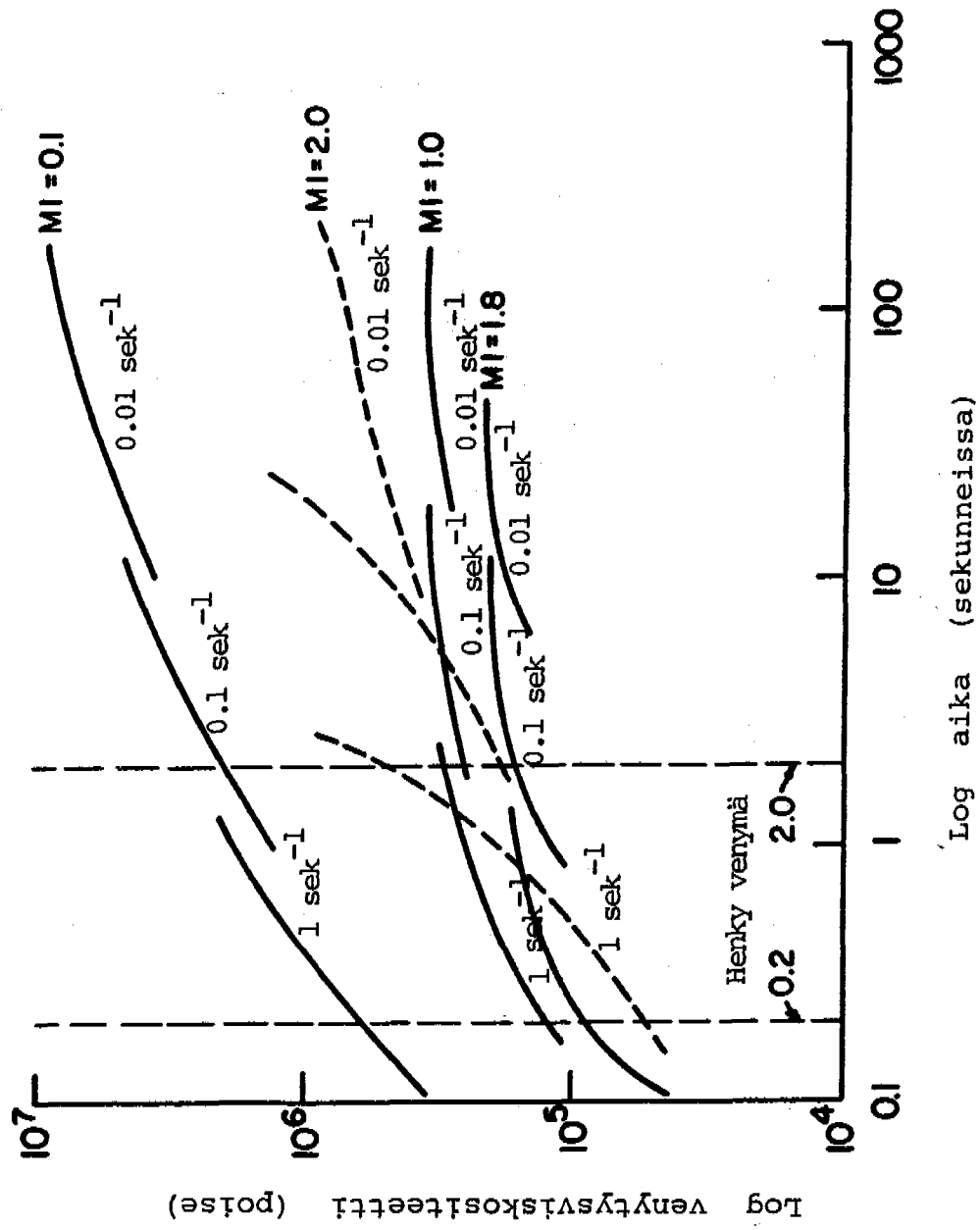
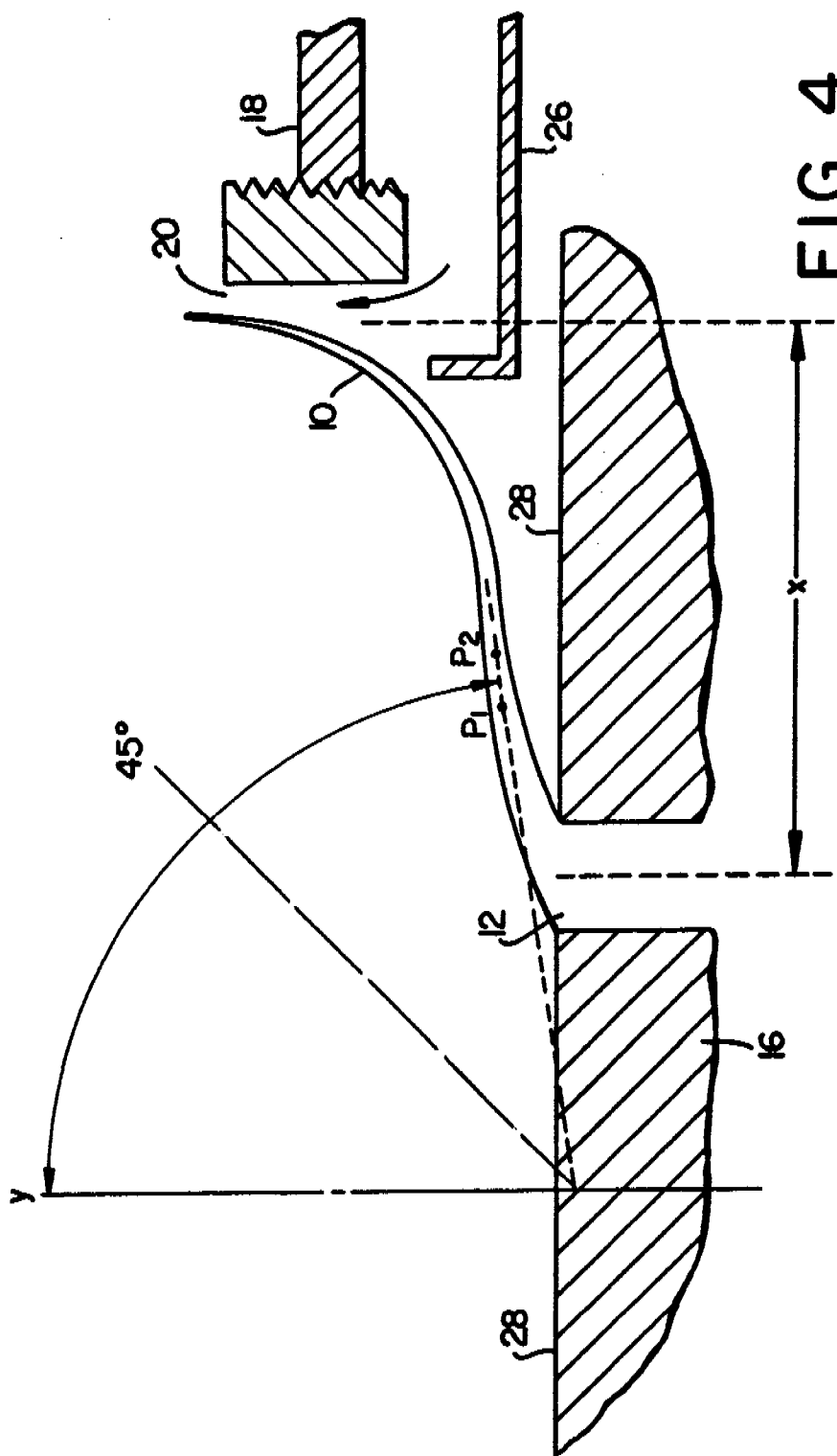


FIG. 3





Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB P 1295878 (8290 23/04)

NO _____

SE _____

US P 4330501 (8290 7/22)

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