



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU UTLAGGNINGSSKRIFT

87930

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 03 1988
(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 08J 5/18 // C 08L 23:04

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	870891
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	02.03.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	02.03.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	04.09.87
(44) Nähtävääksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	

03.03.86 JP 61-44169 P
15.05.86 JP 61-109436 P

03.03.86 JP 61-44170 P

(71) Hakija - Sökande

1. Kohjin Co., Ltd., 1-1, Shinbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo-to, Japan, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Mizutani, Tomoji, 3-20, Kokoku-machi, Yatsushiro-shi, Kumamoto-ken, Japan, (JP)
2. Isozaki, Hideo, 1660-1, Yokote-machi, Yatsushiro-shi, Kumamoto-ken, Japan, (JP)
3. Hirata, Makoto, 1221, Omuta, Sencho-machi, Yatsushiro-gun, Kumamoto-ken, Japan, (JP)
4. Fukushima, Hitoshi, 1660, Yokote-machi, Yatsushiro-shi, Kumamoto-ken, Japan, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

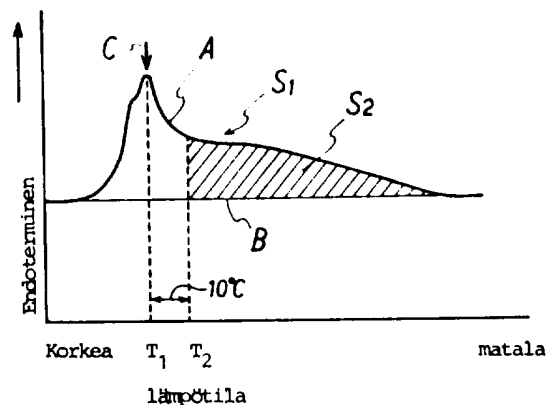
Lämpökutistuva kalvo
Värmeekrympbar film

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 57238 (C 08L 23/08), GB A 2097324 (B 29D 7/24), GB B 1035887 (B 29d),
US A 4354997 (B 29D 7/24)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Kaksiakselisesti venytetty etyleeni-kopoly-
meerikalvo, meluiten sekoitus, (A) jonka
painosta 90 - 50 % on ainakin yhtä lineaarista
etyleeni- α -olefiini-kopolymeriä,
jonka tiheys on 0,90 - 0,93 g/cm³ 25°C:ssa
ja jonka sulamisindeksi on 0,2 - 3,0 g/10
min., ja (B) jonka painosta 10 - 50 % on
ainakin yhtä etyleeni-polymeriä, jonka ti-
heys on 0,87 - 0,91 g/cm³ 25°C:ssa ja aina-
kin 0,014 g/cm³ vähemmän kuin kopolymerin
(A) tiheys ja jonka sulamisindeksi on 0,2 -
5,0 g/10 min., mainitun kopolymerin kopoly-
merisekoituksessa antaessa (DSC) -kayran,
jossa sen sulamispistettä (endoterminen
huippulämpötila) 10°C alhaisemman lämpöti-
lan alapuolella oleva endoterminen alue on
ainakin 55 % endoteremisestä kokonaisaluees-
ta. Venytetyn kalvon paksuuden vaihtelu on
vahaista, ja sen lämpökutistuvuus on erino-
mainen alhaisissa lämpötiloissa.



En i två riktningar utspänd folie av en etylensampolymer, helst en blandning av (A) 90 till 50 viktprocent lineär etylen-alfa-olefinsampolymer vars täthet är 0,90 till 0,93 g/cm³ vid 25°C och smältindex 0,2 till 3,0 g/10 min. och (B) 10 till 50 viktprocent av en etylenpolymer med en täthet av 0,87 till 0,91 g/cm³ vid 25°C och med minst 0,014 g/cm³ mindre täthet än sampolymeren (A) samt smältindex 0,2 till 5,0 g/10 min., varvid nämnda sampolymer eller sampolymerblandning har en DSC-kurva vars endotermiska yta vid temperaturer mer än 10°C under dess smälttemperatur (endotermiskt topptemperatur) upptar minst 55 % av hela den endotermiska ytan. Den utspända folien varierar mycket litet i tjocklek och dess värmekrympningsförmåga är utmärkt vid låg temperatur.

Lämpökutistuva kalvo

Esillä oleva keksintö kohdistuu kutistumispakkausmateriaaleihin. Tarkemmin sanottuna esillä oleva keksintö kohdistuu kaksiakselisesti venytettyyn lämpökutistuvaan etyleeni-polymeerikalvoon, joka on valmistettu venyttämällä sellaista etyleeni-polymeerikalvoa, joka käsittää kahden eri etyleeni-polymeerimateriaalin seoksen, ainakin kaksi kertaa omaan pituuteensa sekä koneen suunnassa että poikkisuunnassa.

Aikaisemmin on tunnettu sellaisia lämpökutistuvia kalvoja kuin polyvinylikloridikalvo, kaksiakselisesti venytetty polypropyleenikalvo, polyetyleenikalvo ja niin edelleen. Näistä kalvoista polyetyleenikalvo on valmistettu nk. puhallusmenetelmällä, jossa putkimainen kalvo puristetaan ulos pyöreästä suulakkeesta ja puhalletaan suoraan täyteen kaasupaineen alaisena. Alhaisten tuotantokustannusten, lujan kuumasaumaliitoksen ja muiden etujen ansiosta tätä kalvoa on käytetty laajasti kutistumiskäärimissovellutuksiin.

Puhallusmenetelmällä tuotettuun lämpökutistuvaan polyetyleenikalvoon ei ole kohdistettu, jo siihen liittyvän kalvonmuodostusmenetelmän luonteen takia, tehokasta molekyylien suuntautumista, joten kalvon kestävyys on riittämätön, sen venyminen on suurta ja se osoittaa korkeaa kutistumisastetta ainoastaan korkeissa lämpötiloissa lähellä sen sulamispistettä, täten sen lukuisat ominaisuudet eivät ole täysin tyydyttäviä kutistumispakauskalvolta vaadittaviksi.

Niin kutsuttu säteilytetty polyetyleenikalvo, jota on tarjottu parannukseksi edellä mainittuun kalvoon edellä mainittujen haittojen suhteen, on kalvo, joka saadaan sä-

teilyttämällä polyetyleenikalvoa ionisoivalla säteilyllä siten, että synnytetään molekyylien välisiä ristiliitty-miä ja sitten venytetään niitä. Tällä säteilytetyllä polyetyleenikalvolla on etuja venytyksen aiheuttaman molekyylien suuntautumisen ansiosta, se osoittaa esimerkiksi parempaa kestävyyttä ja vähentynyttä venymistä, mutta on haitallista, että sillä on huono lämpötarttuvuus, se ei mahdollista jätteiden talteenottoa ja uudelleenkäyttöä ja se on kallis tarvittavan säteilykäsittelyn takia.

Näiden haittojen voittamiseksi esillä olevat keksijät suorittivat yksityiskohtaisen tutkimuksen lämpökutistuvasta polyetyleenikalvosta sekä teknisistä että materiaalisista lähtökohdista ja keksivät aikaisemmin lämpökutistuvan polyetyleenikalvon, jossa on parannettu lämpökutistuvuus suuntautumisen ansiosta, samalla säilyttäen polyetyleenikalvon toivottavat ominaisuudet, kuten hyvä lämpötarttuvuus ja hyvä iskunkestävyys, ja menetelmän tällaisten lämpökutistuvien polyetyleenikalvojen tuottamiseksi (Yhdysvaltain patentit n:o 4,354,997 ja n:o 4,463,153).

Toisin kuten niin kutsuttu puhallusmuokattu kalvo, tämän aikaisemman keksinnön mukaan saatu kalvo kehittää kutistumisen ja kutistumisjännityksen, joita tarvitaan kutistumispakkaamiseen jopa sulamispistettä alhaisemmassa lämpötilassa, jotta luodaan kiinteä yhteys pakattavaan kohteeseen, mutta menetelmä ei ole välttämättä tyydyttävä venytystoiminnon aikaisessa putken stabiiliudessa eikä venytystuloksen yhdenmukaisuudessa, sillä paksuudessa on suuria vaihteluita. Lisäksi venyttämällä synnytettyä suuntautumisvaikutusta ei ole täysin käsitetty, joten kalvon alhaisten lämpötilojen lämpökutistuvuus on vieläkin riittämätön. Tästä syystä, kun pakattava kohde on sellainen, esimerkiksi raakaa lihaa, joka on altis pilaantumaan suhteellisen alhaisella lämpötila-alueella 85° - 90°C , kiinteitä kutistumispakkaustuloksia ei voida saavuttaa täl-

laisella kalvolla.

Keksinnön päämääränä on tarjota lämpökutistuva polyetyleenikalvo, jonka vaihtelevuus paksuudessa on vähäinen ja jolla on hyvä lämpökutistuvuus alhaisissa lämpötiloissa.

Tämä ja keksinnön muut päämäärät käyvät ilmi seuraavasta kuvauksesta.

Keksinnölle on tunnusomaista, että mainittu kaksiakselisesti venytetty kalvo koostuu polymeeriseoksesta, joka käsittää (A) 90 - 50 paino-% lineaarista matalatiheyksistä etyleeni-polymeeria, joka koostuu etyleenistä ja α -olefiinistä ja jonka tiheys on välillä 0,90 - 0,93 g/cm³ lämpötilassa 25°C ja sulaindeksi on välillä 0,2 - 3,0 g/10 min ja (B) 10 - 50 paino-% etyleeni-polymeeria, jonka tiheys on 0,87 - 0,91 g/cm³ lämpötilassa 25°C ja ainakin 0,014 g/cm³ pienempi kuin etyleeni-polymerin (A) tiheys, ja jonka sulaindeksi on 0,2 - 5,0 g/10 min, ja että mainitulla polymeeriseoksella on sellainen differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (DSC) -käyrä, jossa polymeerin sulamispistettä (endoterminen huippulämpötila) 10°C alhaisemman lämpötilan alapuolella oleva endoterminen ala on ainakin 55 % endotermisestä kokonaisalasta, ja että mainitun kaksiakselisesti venytetyn kalvon pinnan kuumakutistuvuus on ainakin 15 % lämpötilassa 85°C ja sen paksuus vaihtelee korkeintaan 20 %.

Kuvio 1 on kaaviokuva, joka näyttää polymeerin differentiaalisen pyyhkäisykalometriakäyrän edellä mainitun endotermisen alueen suhteen määrittelytavan selittämiseksi.

Kuvio 2 on kaaviokuva, joka näyttää esimerkeissä käytetyn kaksiakselisen venytyslaitteen.

Esillä olevassa keksinnössä käytetty polymeeri on jäljempänä mainittu kopolymeeri (A) tai sekoitus kopolymeeriä (A) ja jäljempänä mainittua etyleeni-polymeeriä (B).

α -olefiini, joka kopolymeroidaan etyleenillä, jotta tuotetaan lineaarinen etyleeni- α -olefiini-kopolymeeri (A) käytettäväksi esillä olevassa keksinnössä, on mieluiten α -olefiini, joka sisältää 4 - 18 hiiliatomia, etenkin 4 - 8 hiiliatomia. Esimerkit α -olefiinistä sisältävät 1-buteenia, 1-penteeniä, 1-hekseeniä, 1-hepteeniä, 1-okteenia, 4-metyylipent-1-eeniä, 1-deseeniä, 1-undeseeniä ja 1-dodeseeniä. Näiden komonomeerien kopolymerointireaktio voidaan suorittaa alhaisen tai keskipaineen menetelmällä käyttämällä Ziegler-Natta-katalyyttiä.

Kopolymeerin (A) α -olefiinipitoisuus on mieluiten välillä 0,5 - 20 % mooleissa, etenkin 0,5 - 10 % mooleissa.

Etyleeni- α -olefiini-kopolymeeriä, jonka tiheys on 0,90 - 0,93 g/cm³ 25°C:ssa ja jonka sulamisindeksi on 0,2 - 3,0 g/10 min., käytetään mieluiten kopolymeerinä (A).

Näitä kopolymeerejä (A) voidaan käyttää yksinään tai niiden sekoituksina.

Edellä mainittu sekoitus (A) lineaarista etyleenin ja α -olefiinin kopolymeeriä, jonka tiheys on $0,90 - 0,93 \text{ g/cm}^3$ 25°C :ssa ja jonka sulamisindeksi on $0,2 - 3,0 \text{ g/10 min.}$, ja (B) etyleeni-polymeeriä, jonka tiheys on $0,87 - 0,91 \text{ g/cm}^3$ 25°C :ssa ja ainakin $0,014 \text{ g/cm}^3$ vähemmän kuin kopolymerin (A) tiheys ja jonka sulamisindeksi on $0,2 - 5,0 /10 \text{ min.}$, antaa lämpökutistuvan kalvon, jolla on parempi lämpökutistuvuus alhaisissa lämpötiloissa, kuten 85°C .

Kun kopolymerin (A) ja polymerin (B) tiheyden ero on vähemmän kuin $0,014 \text{ g/cm}^3$, kummankin polymerin sekoitusvaikutus on riittämätön, mikä johtaa huonoon lämpökutistumiseen alhaisissa lämpötiloissa.

Etyleenin ja α -olefiinin kopolymeeriä, joka sisältää 4 - 12 hiiliatomia, etenkin 4 - 8 hiiliatomia ja jonka α -olefiinipitoisuus on 0,5 - 10 % mooleissa, käytetään mieluiten seoksen kopolymerinä (A).

Etyleenin ja α -olefiinin kopolymeeriä, joka sisältää 4 - 8 hiiliatomia ja jonka α -olefiinipitoisuus on 5 - 20 % mooleissa, käytetään mieluiten etyleeni-polymerinä (B).

Polymeriseos on mieluiten sekoitus, jonka painosta 90 - 50 % on kopolymeeriä (A) ja 10 - 50 % painosta on polymeriä (B). Polymeriseos sulatetaan ja puristetaan kalvoksi, joka tämän jälkeen venytetään kaksiakselisesti, jotta saadaan lämpökutistuva kalvo, jolla on erittäin hyvä lämpökutistuvuus alhaisissa lämpötiloissa. Kun polymerin (B) osuus on vähemmän kuin 10 % painosta, tuloksena saatavalla kalvolla on huono lämpökutistuvuus alhaisissa lämpötiloissa. Kun polymerin (B) osuus on enemmän kuin 50 % painosta, tuloksena saatavalle kalvolle on omi-

naista takertuminen, joten käärittyä kalvoa ei ole helppo poistaa, mikä johtaa huonoon käsittelytehokkuuteen ja erityistapauksessa ei-toivottaviin ilmiöihin, kuten kalvo-pinnan tarttumiseen, minkä tuloksena kaupallinen arvo on huono. Lisäksi tuloksena saatava kalvo ei ole sitkeää, mikä johtaa huonoihin käsittelyominaisuuksiin.

Esillä olevan keksinnön soveltamisessa käytettävän kopolymerin tai kopolymeriseoksen on osoitettava differenti-aalista scanning calorimetry -käyrää (jota tämän jälkeen kutsutaan DSC-käyräksi), jossa kopolymerin tai kopolymeriseoksen sulamispistettä (endoterminen huippulämpötila) 10°C alhaisemman lämpötilan alapuolella oleva endoterminen alue on ainakin 55 % endotermisestä kokonaisalueesta.

Edellä mainittujen mittausten määrittelyt on selitetty viittaamalla kuvioon 1, joka on kaaviokuva kopolymerin tai kopolymeriseoksen DSC-käyrästä. Kuviossa 1 käyrä A on DSC-käyrä ja suora viiva B on perusviiva. DSC-käyrän endoterminen huippu on osoitettu nuolella C.

Sulamislämpötila:

Sulamislämpötila on ilmaistu endotermisenä huippulämpötilana T_1 , joka vastaa endotermistä huippua C.

Endoterminen kokonaisalue:

Endoterminen kokonaisalue S_1 tarkoittaa sen osan alaa, jota rajaavat DSC-käyrä A ja perusviiva B.

Sulamislämpötilaa (endoterminen huippulämpötila) 10°C alhaisemman lämpötilan alapuolella oleva endoterminen alue (jota tämän jälkeen kutsutaan endotermiseksi alueeksi S_2):

Endoterminen alue S_2 on kuvion 1 varjostetun osan ala.

Toisin sanoen endoterminen alue S_2 tarkoittaa sen osuuden

aluetta, jota rajaavat DSC-käyrä A ja perusviiva B ja joka on alhaisen lämpötilan puolella suhteessa lämpötilaan T_2 , joka on 10°C alhaisempi kuin sulamislämpötila T_1 . Jos kopolymeeri tai kopolymeeriseos ei täytä edellistä ehtoa, venytyksessä ei helposti saavuteta yhdenmukaisuutta. Esimerkiksi jos venytyslämpötilaa nostetaan venytyksen yhdenmukaisuuden varmistamiseksi, venytyksen stabiiliuteen vaikutetaan haitallisesti ja suuntautumisvaikutus ei kehity hyvin, jolloin alhaisten lämpötilojen lämpökutistuvuus ei ole niin tyydyttävää kuin olisi toivottavaa. Siinä tapauksessa, että edellinen ehto täytetään, yhdenmukainen ja stabiili venytys on mahdollinen ilman, että venytyslämpötila on rajoitettava kapeaan lämpötilagradienttialueeseen, vaan venytyslämpötila voidaan valita suhteellisen laajasta alueesta kopolymeerin tai kopolymeeriseoksen sulamislämpötilaa 10°C alhaisemman lämpötilan alapuolelta. Lisäksi on myös mahdollista saavuttaa suuri suuntautumisvaikutus venytyksen ansiosta, joten keksintö tarjoaa käytännössä hyödyllisen lämpökutistuvan kalvon, jonka aluelämpökutistuminen on 20 % tai enemmän 90°C :ssa, mielummin aluelämpökutistuminen on 15 % tai enemmän 85°C :ssa, mieluiten aluelämpökutistuminen on 15 % tai enemmän kussakin kone- ja poikittaissuunnassa 85°C :ssa, ja jonka paksuuden vaihtelu ei ole enemmän kuin 20 %.

Edellä mainittua differentiaalisella scanning-kalorimetriellä määrittelyä varten 6 tai 8 mg näytettä suljettiin alumiiniastiaan, kuumennettiin typpivirtauksella 190°C :een ja pidettiin tässä lämpötilassa 1 tunnin ajan. Tämän jälkeen lämpötilaa alennettiin vauhdilla noin $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. huoneenlämpötilaan saakka, ja tallennettiin DSC-käyrä lämpötilan kohoamisnopeudella $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. herkkyydellä 25 mg/sekunti.

Siinä määrin kuin ne eivät ole vahingollisia esillä ole-

van keksinnön kohteille, edellä mainittuun kopolymeeriin tai kopolymeeriseokseen voidaan lisätä suuripaineista polyetyleenä, etyleeni-vinyyli-asetaatti-kopolymeeriä, ionomeerejä, etyleeni-propyleeni-kopolymeeriä jne.

Lisäksi voidaan tietenkin lisätä myös sellaisia lisäaineita kuten voiteluaineita, takertumista estäviä aineita, antistaattisia aineita ja sumenemista estäviä aineita kunkin hyödyllisen ominaisuuden hyödyntämiseksi.

Lisäksi, koska takertumista pyrkii tapahtumaan, kun kopolymerin tai kopolymeeriseoksen keskimääräinen tiheys lähestyy 0,90:aa tai putoaa tämän tason alapuolelle, on suotavaa lisätä noin 2000 - 5000 ppm jotakin takertumista estävää ainetta, kuten hienoksi jauhettua piidioksidijauhetta tai korkeampaa rasvahappoamidia.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti käytettävän kalvomateriaalin tuotanto ja venytys voidaan suorittaa tunnetulla tavalla ja selitetään jäljempänä yksityiskohtaisesti ottamalla putkimaisen kalvon tuotanto ja venytys esimerkiksi.

Ensiksi edellä määritelty kopolymeeri tai kopolymeeriseos sulatetaan, plastisoidaan ja puristetaan putkeksi, joka tämän jälkeen kiinteytetään jäähdyttämällä nopeasti, jotta saadaan kalvomateriaali, joka on olennaisesti venyttämätön kalvo.

Täten saatu putkimainen kalvo syötetään putkimaiseen venytyslaitteeseen, kuten kuviossa 1 on kuvattu, jossa se laajennetaan ja venytetään ja samalla suunnataan akselisesti lämpötila-alueella, jolla synnytetään tehokkaasti korkea-asteinen suuntautuminen, esimerkiksi lämpötilassa, joka on 10°C tai enemmän alhaisempi kuin kopolymerin tai kopolymeeriseoksen sulamislämpötila, mieluiten

lämpötilassa, joka on mainittua sulamislämpötilaa 20°C tai enemmän alhaisempi. Venytyssuhde ei välttämättä ole sama sekä kone- että poikittaissuunnille, mutta tyydyttävien fyysisten ominaisuuksien varmistamiseksi, on suotavaa käyttää ainakin suhdetta 2 ja mieluiten ainakin 2,5 kussakin suunnassa. Venytyssuhteen yläraja on tavallisesti 6 kussakin suunnassa.

Venytyslaitteesta saatava kalvo voidaan tarvittaessa lämpökäsittellä. Tämä lämpökäsittely auttaa valvomaan kalvon spontaania kutistumista varastoinnin aikana.

Sellaisen etyleeni-polymerin käyttö, joka muodostuu ainakin yhdestä lineaarisesta etyleeni- α -olefiini-kopolymerista, jonka DSC-käyrä osoittaa, että sulamislämpötilaa (endotermistä huippulämpötilaa) 10°C alhaisemman lämpötilan alapuolella oleva endoterminen alue on ainakin 55 % endotermisestä kokonaisalueesta, mahdollistaa stabiilin venytyksen suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa etyleeni-polymerin sulamislämpötilan alapuolella, tämän seurauksena ollessa väheneminen kalvon paksuuden vaihtelussa ja suuntautumisvaikutuksen paraneminen, jolloin saadaan jatkuvasti erinomaista lämpökutistuvaa kalvoa, jolla on erittäin hyvä alhaisten lämpötilojen lämpökutistuvuus.

Lisäksi tiheydeltään erittäin alhaisen etyleeni-polymerin, jonka tiheys ei ylitä $0,910 \text{ g/cm}^3$, jota ei tavallisesti käytetä tähän tarkoitukseen, lisääminen edellä mainittuun, tiheydeltään alhaiseen etyleeni-kopolymeriin johtaa erinomaiseen lämpökutistuvuuteen jopa alhaisempien lämpötilaolosuhteiden alapuolella tai kohtuullisiin kutistumisolosuhteeseen menettämättä muita yleisiä, fyysisiä ominaisuuksia, joita edellytetään pakkausmateriaaleilta, joten tuloksena saatavaa kalvoa voidaan käyttää tyydyttävästi pakattaessa tuotteita, joita ei voida kuu-

mentaa korkeisiin lämpötiloihin.

Esillä oleva keksintö on kuvattu ja selitetty yksityiskohtaisemmin seuraavien esimerkkien avulla. On ymmärrettävä, että esillä oleva keksintö ei rajoitu näihin esimerkkeihin, ja keksintöön voidaan tehdä lukuisia muutoksia ja muunnoksia poikkeamatta sen hengestä ja suojapiiristä.

Esimerkeissä annettu määrällinen tieto määriteltiin seuraavilla menetelmillä.

1. Kutistuminen

Neliönmuotoinen näyte, 10 cm kertaa 10 cm, leikattiin kustakin esimerkkikalvosta ja upotettiin tietyssä lämpötilassa pidettyyn glyseriinihauteeseen 10 sekunniksi, ja kutistumisprosentti laskettiin seuraavalla yhtälöllä.

$$\text{Kutistuminen konesuunnassa (KS) (\%)} = -\frac{10-A}{10} \times 100$$

$$\text{Kutistuminen poikittaissuunnassa (PS) (\%)} = -\frac{10-B}{10} \times 100$$

$$\text{Aluekutistuminen (\%)} = 100 - A \times B$$

jossa A ja B osoittavat pituuden (cm:eissä) kone- ja poikittaissuunnassa upotuksen jälkeen.

2. Paksuuden vaihtelu

Kunkin putkimaisen kalvon paksuus sen ympäryssuunnassa mitattiin kontaktityyppisellä mikrometrillä (Anritsu Electric Co., Ltd:n valmistama Model K306C) luonnollisen mittakaavan ollessa 8 µm. Saadusta kaaviosta määriteltiin maksimipaksuus ($T_{\max}$), minimipaksuus ($T_{\min}$) ja keskipaksuus (T). Tämän jälkeen laskettiin paksuuden vaihtelu (%)

seuraavan yhtälön avulla.

$$\frac{T_{\max} - T_{\min}}{T} \times 100$$

jossa T osoittaa kaaviopositiodien, jotka vastaavat kalvonäytteen 10 mm:n välimatkoja, lukemien aritmeettisen keskiarvon.

Esimerkeissä käytettyjen kopolymeerien α -olefiini-pitoisuus (% mooleista) saatiin seuraavalla tavalla. Haarautumisaste kopolymeerin pääketjun sisältämää 100 hiiltä kohhti määriteltiin IR-analyysillä käyttämällä seuraavaa yhtälöä:

$$\text{Haarautumisaste} = 0,100 (K'_{1378} - 0,741 K'_{1303} - 2,6$$

$$\text{jossa } K' = \frac{1}{d \times L} \log \frac{I_0}{I}$$

d: polymeerin tiheys,

L: näytteen paksuus

I_0 : tulevan valon voimakkuus,

I: läpäisseen valon voimakkuus,

Arvot K'_{1378} ja K'_{1303} ovat K' :n arvoja, jotka on saatu suhteessa absorptiohuippuun 1378 cm^{-1} :n lähellä ja absorptiotiohuippuun 1303 cm^{-1} :n lähellä. α -olefiini-pitoisuus (% mooleista) saatiin kertomalla haarautumisaste 2:lla.

Esimerkki 1

Sekoitus, jossa on 35 osaa painon mukaan laskettuna lineaarista, tiheydeltään alhaista polyetyleenä (etyleenä-4-metyylipenteeni-1-kopolymeeriä), jonka sulamisindeksi on 2,0 g/10 min., tiheys on $0,920 \text{ g/cm}^3$ 25°C :ssa ja 4-metyylipenteeni-1-pitoisuus on 5 % mooleissa, 35 osaa painon mukaan laskettuna lineaarista, tiheydeltään alhaista polyetyleenä (etyleenä-buteeni-1-kopolymeeriä), jonka sula-

misindeksi on 0,8 g/10 min., tiheys on 0,923 g/cm³ 25°C:ssa ja buteeni-1-pitoisuus on 6 % mooleissa, ja 30 osaa painon mukaan laskettuna tiheydeltään äärimmäisen alhaista polyetyleenä (etyleen-buteeni-1-kopolymeriä), jonka sulamisindeksi on 1,9 g/10 min., tiheys on 0,904 g/cm³ 25°C:ssa ja buteeni-1-pitoisuus on 10 % mooleissa, sulatettiin ja plastisoitiin 200°C:sta 250°C:een, ja sulate puristettiin alaspään suuntautuvassa suunnassa pyöreästä suulakkeesta 250°C:ssa. Tämän polymeerisekoituksen DSC-käyrä osoitti, että huippulämpötila oli 120°C ja 110°C:een alapuolinen endoterminen alue oli 60,7 % endotermissä kokonaisalueesta. Pyöreän suulakkeen raon läpimitta oli 75 mm ja raon aukko oli 0,8 mm. Täten puristettu, sulatettu putkimainen kalvo jäähdytettiin samalla, kun se ohjattiin lieriömäisen istukan ulkopinnan päälle, jonka ulkoläpimitta on 66 mm, sijoitettuna aivan suulakkeen alapuolelle ja johon johdetaan sisäisesti kiertävää 20°C jäähdytysvetta, kalvon ulkopinnan kulkiessa vesikylvyn lävitse, jolloin saadaan putkimainen, venyttämätön kalvo, jonka läpimitta on noin 65 mm ja paksuus 190 µm.

Tämä kalvomateriaalin venyttämätön kalvo ohjattiin kuviossa 1 kuvattuun kaksiakseliseen venytyslaitteeseen, jossa kalvomateriaali 1 laajennettiin ja venytettiin. Esilämmittimen 4 pyörien infrapunalämmittimien jännite ja virta säädettiin siten, että kalvon lämpötila esilämmittimen poistoaukolla pidettiin 65°C:ssa.

Päälämmittimen 5 kahdeksan pyöreää infrapunalämmitintä ryhmiteltiin 4 ryhmään, ja kunkin ryhmän jännite ja virta säädettiin. Kun ilmavirta johdetaan putken ulkopintaa pitkin päälämmittimen alapuolelle sijoitetusta jäähdytysilmarenkaasta 6, paineistettua ilmaa puhallettiin putkimaiseen kalvoon hitaiden jättötelojen 2 ja nopeiden jättötelojen 3 välissä. Paineistetun ilman painetta ja hitaiden ja nopeiden jättötelojen 2 ja 3 suhteellista keha-

nopeutta ohjattiin siten, että saatiin aikaan putkimainen venytys venytyssuhteessa 3 kussakin kone- ja poikittais-suunnassa.

Täten venytetty putkimainen kalvo luhistettiin luhistintelojen 7 ja jättötelojen 3 lävitse ja vedettiin litteässä muodossa venytyslaitteesta ja syötettiin putkimaiseen lämpökäsittelylaitteeseen, jossa litistettyyn kalvoon uudelleen puhallettiin ilmaan ja jossa sitä lämpökäsiteltiin 10 sekunnin ajan kuumennussylinterin 75°C:een kuumailmapuhalluksella, ja tämän jälkeen se jäähdytettiin huoneenlämpöiseksi jäähdytyssylinterillä. Jäähdynyt kalvo luhistettiin uudelleen ja poistettiin.

Tuloksena saadun kalvon paksuus oli 20,8 µm, paksuuden vaihtelu oli 12 %, lämpökutistumat olivat 16,7 % ja 18,0 % kone- ja poikittaissuunnissa 85°C:ssa ja aluelämpökutistuma oli 31,7 % 85°C:ssa.

Noin 2 kg raakaa broilerin lihaa esipakattiin käyttämällä edellä mainittua kalvoa. Esipakattu tuote johdatettiin kutistumista varten kaupallisesti saatavilla olevan tunnelilämmittimen lävitse, jossa 110°C:een kulmailmavirtaa käytettiin noin 5 sekunnin ajan, jolloin kalvo kääriytyi tiukasti lihan ympärille. Tämä pakkausvaihe ei vaikuttanut millään tavalla broilerin lihaan.

Pakkauksen tiivistysosalla ja jäljellä olevalla osalla oli riittävä kestävyys, mikä osoitti, että esillä olevan keksinnön pakkauskalvo oli erinomainen käytännön soveluksissa.

Edelliseen kutistumistietoon sisältyvät lukuisat fyysiset tiedot on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 2

Sekoitus, jossa on 70 osaa painon mukaan laskettuna samaa lineaarista, tiheydeltään alhaista polyetyleenä (etyleenä-4-metyylipenteenä-1-kopolymeeriä) kuin esimerkissä 1 ja 30 osaa painon mukaan laskettuna tiheydeltään äärimmäisen alhaista polyetyleenä (etyleenä-4-metyylipenteenä-1-kopolymeeriä, jonka sulamisindeksi on 0,8 g/10 min., tiheys on 0,906 g/cm³ 25°C:ssa ja 4-metyylipenteenä-1-pitoisuus on 5 % mooleissa, sulatettiin ja plastisoitiin polymeerisekoituksen valmistamiseksi. Tämän sekoituksen DSC-käyrä osoitti, että huippulämpötila oli 122°C ja 112°C:een alapuolinen endoterminen alue oli 63,1 % endotermissä kokonaisalueesta. Samalla tavalla kuin esimerkissä 1, tätä polymeeriseosta käytettiin venyttämättömän kalvon valmistamiseksi, joka sitten putkivenytettiin 3 kertaa sekä kone- että poikittaissuunnissa ja lämpökäsiteltiin 75°C:ssa luhistetun, lämpökutistuvan kalvon saamiseksi.

Tuloksena saadun kalvon paksuus oli 20,4 µm, paksuuden vaihtelu oli 8,5 %, lämpökutistumat olivat 16,1 % ja 18,8 % kone- ja poikittaissuunnissa 85°C:ssa ja aluelämpökutistuma oli 30,2 % 85°C:ssa.

Pala raakaa lihaa, joka painoi noin 2 kg, esipakattiin käyttämällä edellä mainittua kalvoa ja johdatettiin kutistumista varten kaupallisesti saatavilla olevan tunnelilämmittimen lävitse, jossa 90°C:een kulmailmavirtaa käytettiin noin 10 sekunnin ajan, jolloin lihapala pakattiin tiukasti. Itse lihapalassa ei näkynyt minkäänlaista muutosta.

Edelliseen kutistumistietoon sisältyvät lukuisat fyysiset tiedot on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 3

Sekoitus, jossa on 40 osaa painon mukaan laskettuna samaa

lineaarista, tiheydeltään alhaista polyetyleenä (etyleeni-4-metyylipenteeni-1-kopolymeeriä) kuin esimerkissä 1, 40 osaa painon mukaan laskettuna samaa lineaarista, tiheydeltään alhaista polyetyleenä (etyleeni-buteeni-1-kopolymeeriä) kuin esimerkissä 1 ja 20 osaa painon mukaan laskettuna tiheydeltään äärimmäisen alhaista polyetyleenä (etyleeni-buteeni-1-kopolymeeriä), jonka sulamisindeksi on 3,6 g/10 min., tiheys on 0,88 g/cm³ 25°C:ssa ja buteeni-1-pitoisuus on 15 % mooleissa, sulatettiin ja plastisoitiin polymeerisekoituksen saamiseksi. Samalla tavalla kuin esimerkissä 1, tämä polymeeriseos puristettiin venyttämättömän kalvon valmistamiseksi, joka sitten putkivenytettiin 3 kertaa kussakin kone- että poikittaissuunnassa ja lämpökäsiteltiin 75°C:ssa luhistetun, lämpökutistuvan kalvon saamiseksi.

Tämän polymeerisekoituksen DSC-käyra osoitti, että huippulämpötila oli 122°C ja 112°C:een alapuolinen endotermien alue oli 60,5 % endotermisestä kokonaisalueesta.

Tuloksena saadun kalvon paksuus oli 20,3 µm, paksuuden vaihtelu oli 9 %, lämpökutistumat olivat 18,2 % ja 18,9 % kone- ja poikittaissuunnassa 85°C:ssa ja aluelämpökutistuma oli 30,2 % 85°C:ssa.

Polystyreenipullot, jotka sisälsivät laktobasillilla käytettyä juomaa ja joiden korkeus oli 75 mm ja maksimiläpimitta oli 40 mm, esipakattiin edellä mainitulla kalvolla 5 pullon erinä ja johdettiin 100°C:een kutistustunnelilämmittimen lävitse 3 sekunnin aikana.

Huolimatta näin lyhyestä kutistuskäsittelyajasta saatiin tiivit pakkaustulokset.

Edelliseen kutistumistietoon sisältyvät lukuisat fyysiset tiedot on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 4

Samat menettelyt kuin esimerkissä 1 paitsi, että käytettiin sekoitusta, jossa oli 70 osaa painon mukaan laskettuna lineaarista, tiheydeltään alhaista polyetyyleeniä (etyyleeni-okteeni-1-kopolymeeriä), jonka sulamisindeksi on 1,0 g/10 min., tiheys on 0,920 g/cm³ 25°C:ssa ja okteeni-1-pitoisuus on 3 % mooleissa, ja 30 osaa painon mukaan laskettuna samaa tiheydeltään äärimmäisen alhaista polyetyyleeniä kuin esimerkissä 2, toistettiin lämpökutistuvan kalvon saamiseksi.

Käytetyn polymeerisekoituksen DSC-käyrä osoitti, että huippulämpötila oli 121°C ja 111°C:een alapuolinen endoterminen alue oli 62,5 % endotermisestä kokonaisalueesta.

Täten saadun kalvon paksuus oli 17,8 µm, paksuuden vaihtelu oli 14,5 %, lämpökutistumat olivat 15,8 % ja 16,1 % kone- ja poikittaissuunnissa 85°C:ssa ja aluelämpökutistuma oli 29,4 % 85°C:ssa.

Noin 2 kg kasiteltua raakaa lihaa esipakattiin edellä mainitulla kalvolla ja johdatettiin kaupallisesti saatavilla olevan kutistustunnelilämmittimen lävitse, jossa 90°C:een kulmailmavirtaa käytettiin noin 10 sekunnin ajan. Aivan kuten esimerkissä 2, kalvo kutistui tiukasti lihan ympärille. Lihan pinta ei myöskään näyttänyt merkkejä muutoksista.

Edelliseen kutistumistietoon sisältyvät lukuisat fyysiset tiedot on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 5

Sekoitukseen, jossa on 85 osaa painon mukaan laskettuna samaa tiheydeltään äärimmäisen alhaista polyetyyleeniä kuin esimerkissä 2 ja 15 osaa painon mukaan laskettuna samaa tiheydeltään äärimmäisen alhaista polyetyyleeniä

kuin esimerkissä 3, lisättiin 3500 ppm piidioksidityypistä takertumista estävää ainetta (saatavilla kaupallisella nimellä "Radiolite F", Showa Kagaku Kabushiki Kaisha) ja 1200 ppm erukahappoa. Samalla tavalla kuin esimerkissä 1, edellä mainittu polymeerisekoitus puristettiin venyttämättömän kalvon valmistamiseksi, joka sitten putkivenytettiin 3 kertaa kussakin kone- että poikittaissuunnassa ja lisäksi lämpökäsiteltiin 75°C:ssa. Jäähdytyksen jälkeen putkimainen kalvo luhistettiin ja poistettiin.

Edellisen polymeerisekoituksen DSC-käyrä osoitti, että huippulämpötila oli 123°C ja 113°C:een alapuolinen endoterminen alue oli 61,3 % endotermisestä kokonaisalueesta.

Tuloksena saadun kalvon paksuus oli 21,2 µm, lämpökutistumat olivat 18,1 % ja 18,6 % kone- ja poikittaissuunnissa 85°C:ssa ja aluelämpökutistuma oli 33,3 % 85°C:ssa.

Raakaa broilerin lihaa kutistuspakattiin edellä mainitulla kalvolla samalla tavalla kuin esimerkissä 1. Kalvo kääriytyi tiukasti lihan ympärille, ja broilerin lihassa ei myöskään näkynyt merkkejä muutoksesta.

Edelliseen kutistumistietoon sisältyvät lukuisat fyysiset tiedot on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 6

Etyleeni-buteeni-1-kopolymeeri, jonka tiheys on 0,922 g/cm³ 25°C:ssa, sulamisindeksi on 0,8 g/10 min., ja buteeni-1-pitoisuus on 5 % mooleissa, sulatettiin ja plastisoitiin 170°C:sta 230°C:een, ja puristettiin pyöreästä suulakkeesta, joka pidettiin 230°C:ssa. Edellisen polymeerisekoituksen DSC-käyrä osoitti, että huippulämpötila oli 126°C ja 116°C:een alapuolinen endoterminen alue oli 63,8 % endotermisestä kokonaisalueesta. Puristettu kalvo

jäähdytettiin samalla, kun se ohjattiin lieriömäisen istukan ulkopinnan päälle, johon johdetaan sisäisesti kiertävää jäähdytysvettä, kalvon ulkopinnan kulkiessa vesikylvyn lävitse, jolloin saadaan putkimainen, venyttämätön kalvo, jonka läpimitta on noin 66 mm ja paksuus 250 μm . Tämä kalvomateriaalin venyttämätön kalvo ohjattiin kuviossa 1 kuvattuun kaksiakseliseen venytyslaitteeseen, jossa se venytettiin 4-kertaiseksi sekä kone- että poikittaissuunnissa 95 $^{\circ}\text{C}$:sta 105 $^{\circ}\text{C}$:een. Venytetty kalvo lämpökäsiteltiin putkimaisessa lämpökäsittelylaitteella, joka käytti 75 $^{\circ}\text{C}$:een kuumailmavirtaa 10 sekunnin ajan, ja tämän jälkeen se jäähdytettiin huoneenlämpöiseksi. Jäähdytetyt kalvo luhistettiin ja poistettiin.

Putken stabiilius venytystoiminnon aikana oli tyydyttävä ilman venytyspisteen pystysuoraa siirtämistä tai putken kääntämistä, eikä havaittu epätasaisia venytystuloksia kuten kaventumista. Venytetyn kalvon paksuus oli 16 μm , aluelämpökutistuma oli 31,5 % 90 $^{\circ}\text{C}$:ssa ja paksuuden vaihtelu oli 15 %.

Pizza-piirakoita, joiden läpimitta on 15 cm ja paksuus noin 1 cm, esipakattiin edellä mainitulla kalvolla ja johdettiin kutistustunnelilämmittimen lävitse 110 $^{\circ}\text{C}$:een kuumailmavirrassa noin 3 sekunnin aikana. Tuloksena saatiin tiukkoja pakkauksia, eikä piirakoissa näkynyt muutoksia.

Esimerkki 7

Etyleeni-okteeni-1-kopolymeeri, jonka tiheys on 0,917 g/cm³ 25 $^{\circ}\text{C}$:ssa, sulamisindeksi on 2,3 g/10 min., ja okteeni-1-pitoisuus on 3,5 % mooleissa, sulatettiin ja venytettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 6 paitsi, että venytyslämpötila oli asetettu 90 $^{\circ}$:sta 100 $^{\circ}\text{C}$:een. Edellisen polymeerisekoituksen DSC-käyrä osoitti, että huippulämpötila oli 121 $^{\circ}\text{C}$ ja 111 $^{\circ}\text{C}$:een alapuolinen endoterminen

alue oli 57 % endotermisestä kokonaisalueesta.

Putken stabiilius venytystoiminnon aikana oli tyydyttävä ilman venytyspisteen pystysuoraa siirtämistä tai putken kääntämistä, eikä havaittu epätasaisia venytystuloksia.

Tuloksena saadun kalvon keskipaksuus oli 16 μm . paksuuden vaihtelu oli 8 % ja aluelämpökutistuma oli 27 % 90°C:ssa.

Polystyreenipullot, jotka sisälsivät laktobasillilla käy-
tettyä juomaa ja joiden korkeus oli 75 mm ja maksimiläpi-
mitta oli 40 mm, esipakattiin edellä mainitulla kalvolla
5 pullon erinä ja johdettiin 100°C:een kuuman ilman ku-
tistustunnelilämmittimen lävitse 3 sekunnin aikana.

Huolimatta näin lyhyestä kutistuskäsittelyajasta saatiin
tiivit pakkaustulokset.

Esimerkki 8

Sekoitus, jossa on 70 osaa painon mukaan laskettuna ety-
leeni-4-metyylipenteeni-1-kopolymeeriä, jonka tiheys on
0,925 g/cm³ 25°C:ssa, sulamisindeksi on 1,0 g/10 min., ja
4-metyylipenteeni-1-pitoisuus on 3 % mooleissa, ja 30
osaa painon mukaan laskettuna etyleeni-buteeni-1-kopoly-
meeriä, jonka tiheys on 0,923 g/cm³ 25°C:ssa, sulamisin-
deksi on 0,8 g/10 min., ja buteeni-1-pitoisuus on 5 % moo-
leissa, sulatettiin ja plastisoitiin 170°C:sta 230°C:een
ja puristettiin pyöreästä suulakkeesta 230°C:ssa. Edelli-
sen polymeerisekoituksen DSC-käyra osoitti, että huippu-
lämpötila oli 124°C ja 114°C:een alapuolinen endoterminen
alue oli 58,8 % endotermisestä kokonaisalueesta. Puris-
tettu kalvo ohjattiin ja poistettiin, kun se oli jäähdy-
tetty lieriömäisen istukan ulkopinnan päälle, johon joh-
detaan sisäisesti kiertävää jäähdytysvettä, kalvon ulko-
pinnan kulkiessa vesikylvyn lävitse, jolloin saadaan put-
kimainen, venyttämätön kalvo, jonka läpimitta on noin

66 mm ja paksuus 320 μm . Tämä venyttämätön kalvo ohjattiin kaksiakseliseen venytyslaitteeseen, jossa se venytettiin 95°C :sta 105°C :seen 4,3-kertaiseksi konesuunnassa ja 3,8-kertaiseksi poikittaissuunnassa. Tämän jälkeen kalvoa lämpökäsiteltiin 75°C :ssa 10 sekunnin ajan ja poistettiin luhistetussa muodossa.

Putken stabiilius venytystoiminnon aikana oli tyydyttävä ilman venytyspisteen pystysuoraa siirtämistä tai putken kääntämistä, eikä havaittu epätasaisia venytystuloksia, kuten kaventumista, pystysuoraa halkeilua, jne.

Tuloksena saadun kalvon keskipaksuus oli 20 μm , paksuuden vaihtelu oli 10 % ja aluelämpökutistuma oli 25,8 % 90°C :ssa. Kutistuspakkaus tällä kalvolla tehtiin samalla tavalla kuin esimerkissä 6. Tuloksena saatiin tiukkoja pakkauksia, eikä pakatuissa tuotteissa havaittu muutoksia.

Vertailuesimerkki 1

Etyleeni-buteeni-1-kopolymeeri, jonka tiheys on 0,918 g/cm^3 25°C :ssa, sulamisindeksi on 1,0 g/10 min., ja buteeni-1-pitoisuus on 3,5 % mooleissa, sulatettiin, venytettiin ja lämpökäsiteltiin muuten samalla tavalla kuin esimerkissä 6. Kopolymeerin DSC-käyrä osoitti, että huipulämpötila oli 120°C ja 110°C :een alapuolinen endotermisen alue oli 49 % endotermisestä kokonaisalueesta.

Käytetyssä venytyslämpötilassa (95°C - 105°C) putkessa näkyi kääntymis- ja kapenemisilmiöitä. Kun venytyslämpötilaa alennettiin putken stabiiliuden parantamiseksi, kapeneminen tuli selvemmäksi aiheuttaen lisääntyntä epätasaisuutta. Kun venytyslämpötilaa nostettiin 103° - 108°C kapenemisilmiön tukahduttamiseksi, putken pystysuora siirtyminen ja kääntyminen lisääntyivät huonontamalla venytystabiiliutta.

Venytyslämpötilassa 103° - 108°C saadun venytetyn kalvon keskipaksuus oli $16\text{ }\mu\text{m}$, paksuuden vaihtelu oli 27 % ja aluelämpökutistuminen oli 15,4 % 90°C :ssa.

Tämän kalvon tasaisuus oli huono, eikä se soveltunut jatkuvaan pakkaamiseen automaattisella pakkauslaitteella. Lisäksi kun kalvoon kohdistettiin sama kutistuskäsittely kuin esimerkissä 6, se ei pystynyt tuottamaan tyvdyttävää pakkausta, koska siinä oli monia taitoksia ja kohonneita alueita. Vaikka pakkaustulosta voitiin parantaa nostamalla tunnelin lämpötilaa tai pidentämällä tunnelissa oloaika, pakattussa tuotteessa tapahtui osittaista sulamista ja turmeltumista, joten sen markkina-arvo vaheni huomattavasti.

Vertailuesimerkki 2

Sekoitus, jossa on 60 osaa painon mukaan laskettuna etyleeni-hekseeni-1-kopolymeeriä, jonka tiheys on $0,921\text{ g/cm}^3$ 25°C :ssa, sulamisindeksi on 0,75 g/10 min., ja hekseeni-1-pitoisuus on 4 % mooleissa, ja 40 osaa painon mukaan laskettuna etyleeni-okteeni-1-kopolymeeriä, jonka tiheys on $0,920\text{ g/cm}^3$ 25°C :ssa, sulamisindeksi on 1,0 g/10 min., ja okteeni-1-pitoisuus on 3 % mooleissa, sulatettiin, venytettiin ja lämpökäsiteltiin samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 8. Käytetyn kopolymeerisekoituksen DSC-käyrä osoitti, että huippulämpötila oli 127°C ja 117°C :een alapuolinen endoterminen alue oli 50,4 % endoteremisestä kokonaisalueesta.

Venytetyn alueen kapenemisilmiö oli huomattava. Kun venytyslämpötila nostettiin 105° - 112°C kapenemisilmiön estämiseksi, putkessa havaittiin selvää kääntymistä, joten stabiileja venytystuloksia ei pystytty saamaan.

Venytyslämpötilassa 105° - 112°C saadun venytetyn kalvon keskipaksuus oli $16\text{ }\mu\text{m}$, paksuuden vaihtelu oli 23 % ja

Taulukko 1

	Esim. 1	Esim. 2	Esim. 3	Esim. 4	Esim. 5
Paksuus (μm)	20,8	20,4	20,3	17,8	21,2
Paksuuden vaihtelu (%)	12,0	8,5	9	14,5	10,5
Sumentuminen (%)	3,4	3,8	2,7	2,8	5,0
Kestävyys murtuessa (kg/cm^2)	775	849	710	840	710
Venyminen murtuessa (%)	635	638	600	640	540
Lämpökutistuma 85°C :ssa (%)	220	208	210	230	240
	290	317	305	320	330
Lämpökutistuma 95°C :ssa (%)	16,7	16,1	18,2	15,8	18,1
	18,0	16,8	18,9	16,1	18,6
	31,7	30,2	32,4	29,4	33,3
Lämpökutistuma 95°C :ssa (%)	20,1	19,8	20,3	18,7	20,2
	22,7	22,2	23,0	21,7	23,0
	39,2	37,6	38,6	36,3	38,6
Tiivistymiskestävyys ($\text{g}/15 \text{ mm leveys}$)	1300	1330	1020	1500	970
	1510	1530	1230	1500	1290
Polymeerin sulamis- lämpötila (endo- terminen huippu) ($^\circ\text{C}$)	120	122	122	121	123
Endotermisen alueen suhde (%) (Huomautus)	60,7	63,1	60,5	62,5	61,3

Huomautus: $\frac{\text{Endoterminen alue } S_2}{\text{Endotermisen kokonaisalue } S_1} \times 100$

- jatkoa -

	Esim. 6	Esim. 7	Esim. 8	Vert. 1	Vert. 2
Paksuus (μm)	16	16	20	16	16
Paksuuden vaihtelu (%)	15	8	10	27	23
Sumentuminen (%)	-	-	-	-	-
Kestävyys murtuessa (kg/cm^2)	-	-	-	-	-
KS	-	-	-	-	-
PS	-	-	-	-	-
Venyminen murtuessa (%)	-	-	-	-	-
KS	-	-	-	-	-
PS	-	-	-	-	-
Lämpökutistuma 85°C:ssa (%)	-	-	-	-	-
KS	-	-	-	-	-
PS	-	-	-	-	-
Alue	-	-	-	-	-
Lämpökutistuma 95°C:ssa (%)	16,0	12,5	12,2	7,8	8,3
KS	18,4	16,6	15,5	8,2	8,8
PS	31,5	27,0	25,8	15,4	16,4
Alue	-	-	-	-	-
Tiivistymiskestävyys ($\text{g}/15 \text{ mm leveys}$)	-	-	-	-	-
160°C	-	-	-	-	-
200°C	-	-	-	-	-
Polymeerin sulamis- lämpötila (endo- terminen huippu) ($^\circ\text{C}$)	126	121	124	120	127
Endotermisen alueen suhde (%)	63,8	57	58,8	49	50,4

aluelämpökutistuminen oli 16,4 % 90°C:ssa.

Esimerkeissä käytettyjen aineiden lisäksi, esimerkissä voidaan käyttää muitakin aineita erittelyssä esitetyllä tavalla olennaisesti samojen tulosten saamiseksi.

Patenttivaatimukset

1. Kaksiakselisesti venytetty lämpökutistuva etyleeni-polymeerikalvo, joka on valmistettu venyttämällä sellaista etyleeni-polymeerikalvoa, joka käsittää kahden eri etyleeni-polymeerimateriaalin seoksen, ainakin kaksi kertaa omaan pituuteensa sekä koneen suunnassa että poikkisuunnassa, **tunnettu** siitä, että mainittu kaksiakselisesti venytetty kalvo koostuu polymeeriseoksesta, joka käsittää (A) 90-50 paino-% lineaarista matalatiheyksistä etyleeni-polymeeria, joka koostuu etyleenistä ja α -olefiinistä ja jonka tiheys on välillä 0,90-0,93 g/cm³ lämpötilassa 25°C ja sulaindeksi on välillä 0,2-3,0 g/10 min ja (B) 10-50 paino-% etyleeni-polymeeria, jonka tiheys on 0,87-0,91 g/cm³ lämpötilassa 25°C ja ainakin 0,014 g/cm³ pienempi kuin etyleeni-polymerin (A) tiheys, ja jonka sulaindeksi on 0,2-5,0 g/10 min, ja että mainitulla polymeeriseoksella on sellainen differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (DSC)-käyrä, jossa polymeerin sulamispistettä (endoterminen huippulämpötila) 10°C alhaisemman lämpötilan alapuolella oleva endoterminen ala on ainakin 55 % endotermita kokonaisalasta, ja että mainitun kaksiakselisesti venytetyn kalvon pinnan kuumakutistuvuus on ainakin 15 % lämpötilassa 85°C ja sen paksuus vaihtelee korkeintaan 20 %.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kaksiakselisesti venytetty lämpökutistuva etyleeni-polymeerikalvo, **tunnettu** siitä, että kuumakutistuvuus on ainakin 15 % lämpötilassa 85°C koneen suunnassa ja poikkisuunnassa, ja että paksuus vaihtelee korkeintaan 20 %.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kaksiakselisesti venytetty lämpökutistuva etyleeni-polymeerikalvo, **tunnettu** siitä, että etyleeni-polymerin (A) mainittu α -olefiini on ainakin yksi seuraavista: 1-buteeni, 1-penteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni ja 4-metyylipent-1-eeni.
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen kaksiakselisesti venytetty lämpökutistuva etyleeni-polymeerikalvo,

tunnettu siitä, että etyleeni-polymeeri (B) on etyleenin ja 5-20 mooli-%:n α -olefiinia kopolymeeri, jolloin α -olefiini on 1-buteeni, 1-penteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni tai 4-metyylipent-1-eeni.

Patentkrav

1. Biaxiellt sträckt värmekrympbar etylenpolymerfilm, som framställts genom sträckning av en etylenpolymerfilm innefattande en blandning av olika etylenpolymermaterial åtminstone två gånger dess egen längd både i maskinens riktning och i dess tvärriktning, **kännetecknad** av att nämnda biaxiellt sträckta film består av en polymerblandning, som innefattar

(A) mellan 90 och 50 vikt-% av en lineär lågtäthetsetylenpolymer bestående av etylen och α -olefin och vars täthet är mellan 0,90 och 0,93 g/cm³ vid temperaturen 25°C och vars smältindex är mellan 0,2 och 3,0 g/10 min. och

(B) mellan 10 och 50 vikt-% av en etylenpolymer, vars täthet är mellan 0,87 och 0,91 g/cm³ vid temperaturen 25°C och åtminstone 0,014 g/cm³ mindre än tätheten hos etylenpolymeren (A), och vars smältindex är mellan 0,2 och 5,0 g/10 min., och att nämnda polymerblandning har en sådan differentiell svepkalorimetrik (DSC) kurva, att den endotermiska yta, som befinner sig under en temperatur 10°C lägre än polymerens smältpunkt (den endotermiska maximumtemperaturen), utgör åtminstone 55 % av den totala endotermiska ytan, och att värmekrympbarheten hos nämnda biaxiellt sträckta film är åtminstone 50 % vid temperaturen 85°C och dess tjocklek varierar med högst 20 %.

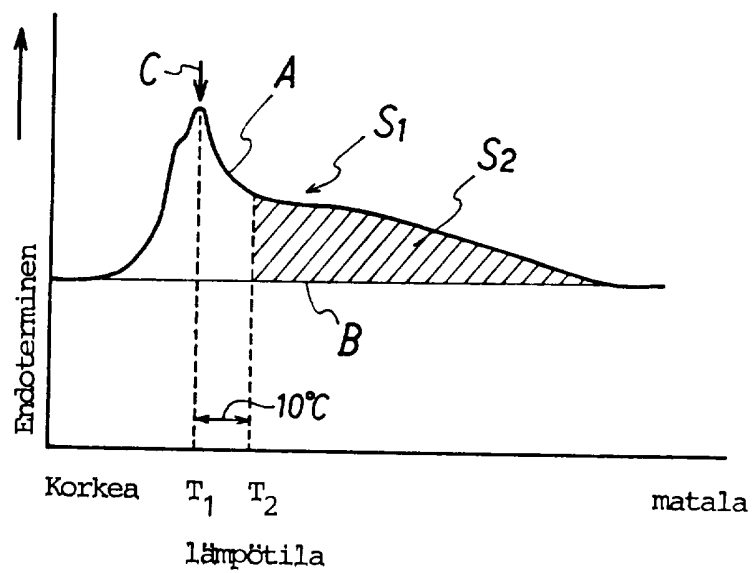
2. Biaxiellt sträckt värmekrympbar etylenpolymerfilm enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att värmekrympbarheten är åtminstone 15 % vid temperaturen 85°C i maskinriktningen och tvärriktningen, och att tjockleken varierar med högst 20 %.

3. Biaxiellt sträckt värmekrympbar etylenpolymerfilm enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknad** av att etylen-

polymerens (A) nämnda α -olefin är åtminstone ett av följande: 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-okten och 4-metylpent-1-en.

4. Biaxiellt sträckt värmekrympbar etylenpolymerfilm enligt patentkravet 1, 2 eller 3, **kännetecknad** av att etylenpolymeren (B) är en kopolymer av etylen och mellan 5-20 mol-% av ett α -olefin, varvid α -olefinet är 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-okten eller 4-metylpent-1-en.

Kuvio 1



Kuvio 2

