

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 891402 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **891402**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08J 5/18
B29C 47/06**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.03.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.03.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **26.09.1989**

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

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

25.03.1988 US 172837 19.10.1988 US 259675

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Du Pont Canada Inc., Box 2200, Streetsville, Mississauga, Ontario, KANADA, (CA)

2 •E.I. Du Pont de Nemours & Company, 1007 Market Street, Wilmington, Del. 19898, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Stevens, Kenneth Earl, Canada, KANADA, (CA)

2 •Coughlin, Michael Cregg, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Moss, Arthur Zenker, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Heterogeenisiä membraaneja jotka on valmistettu suuren täyteainepitoisuuden omaavista termoplastista orientoituvista polymeereistä

Heterogena membraner framställda av termoplastiska, orienterbara polymerer med hög fyllmedelshalt

Heterogeenisiä membraaneja termoplastisista orientoituvi-
ta polymeereistä, joissa on paljon täyteainetta

- 5 Tämä keksintö koskee joustavaa kalvoa, joka on so-
piva ilmakehää kontrolloivaan pakkaamiseen, ja joka koos-
tuu huokoisesta sisäosasta ja huomattavan ei-huokoisesta
kuoresta.

- Tunnetaan tapa pakata hedelmiä ja vihanneksia muo-
10 vikalvoihin ja tiettyyn määrään asti säätää tällaisten
vihannesten ja hedelmien kypsymistä ja/tai pilaantumista
säätämällä pakkauksen sisällä olevaa ilmakehää. Esimerkik-
si US-patentti 4 079 152, jonka julkaisivat 14. maaliskuu-
ta 1978 Bedrosian et al., kuvaa kuinka tomaattien kypsy-
15 mistä voidaan rajoittaa pakkaamalla tomaatit kalvoon, jon-
ka hapenläpäisykyky on $75-3000 \text{ cm}^3/645 \text{ cm}^2/\text{päivä}$ ja hiili-
dioksidin läpäisykyky on $500-15\,000 \text{ cm}^3/645 \text{ cm}^2/\text{päivä}$, ja
sisällyttämällä suljettuun pakkaukseen hiilidioksidia ab-
sorboivaa ainetta ja paketti kosteutta poistavaa ainetta.
20 Pakkauskalvo on edullisesti alhaisen tiheyden polyeteeniä.

- Tunnetaan myös heterogeenisiä membraaneja, jotka
soveltuvat kaasujen erottamiseen toisistaan. Esimerkiksi
US-patentti 4 664 681, jonka julkaisivat 12. toukokuuta
1987 T. Anazawa ja Y. Ono, kuvaa heterogeenistä membraa-
25 nia, jossa on mikrohuokoinen kerros, joka sisältää huoko-
sia, joiden halkaisija on $0,01-50 \mu\text{m}$, ja ei-huokoinen ker-
ros membraanin sisä- tai ulkopinnalla, joka kerros ei si-
sällä yli 30 ångströmiä halkaisijaltaan olevia huokosia,
ja jonka paksuus on $0,01-1$ mikronia. Membraani on valmis-
30 tettu kolmivaiheisella menetelmällä, jossa käytetään, en-
simmäisessä vaiheessa, kalvon sulaekstruusiota, jota seu-
raa kontrolloitu jäähdytys ja mikäli tarpesen, kalvon läm-
pökäsittely sellaisella nopeudella, että saavutetaan mini-
mikiteisyysaste 30 %; toisessa vaiheessa kalvo venytetään
35 monoakσιαalisesti; ja kolmannessa vaiheessa kalvo lämpö-

käsitellään. Edullisia polymeerejä ovat poly-4-metyyli-1-penteeni, polypropeeni, polyeteeni tai polyoksimetyyleeni. Membraanin paksuus on 1-300 mikronia, sen happi/typpi-erotustekijä on 25 °C:ssa 1,2 tai yli, ja sillä on kolme
 5 kertaa tai enemmän suurempi hapenläpäisykerroin 25°C:ssa kuin samasta materiaalista valmistetulla ei-huokoisella homogeenisellä membraanilla. Anzawan ja Onon membraanille tunnusomaisen morfologian tuottamiseen vaadittava polymeerin korkea kiteisyysaste johtaa kalvoon, joka on jäykempää
 10 ja vähemmän venyvää kuin tämän keksinnön mukaiset kalvot.

Kanadalainen patentti CA 1 169 619, jonka julkaisivat 26. kesäkuuta 1984 C.R. Ashcraft ja H.C. Park, kuvaa heterogeenistä membraania, joka on valmistettu koekstruoidomalla polyolefiiniä, joka sisältää 10 paino-% tai vähemmän epäorgaanisia täyteaineita täyttämättömän polyolefiinin kanssa sellaisen kalvon muodostamiseksi, joka venytettynä biaksiaalisesti johtaa membraaniin, jossa on huokoinen ydin ja ei-huokoinen kuori. Uskotaan, että tämän keksinnön mukaisten membraanien kuoren rakenne ja tapa,
 20 jolla se muodostetaan, on luonnoltaan erilainen kuin Ashcraftin ja Parkin kuvaama.

Tunnetaan mikrohuukoisia kalvoja, jolla on hyvät vesihöyryn läpäisynepeudet ja hydrostaattinen vastus nestemäisen veden tunkeutumiselle kalvoon. Esimerkiksi US-patentti 4 698 372, jonka julkaisi 6. lokakuuta 1987 A.Z. Moss, kuvaa kalvoa, joka on saatu aikaan venyttämällä koostumusta, joka käsittää matriisina termoplastista orientoituvaa polymeeriä, jolla on hydrofobinen pinta, lasiutumislämpötila alle 25°C, Vicat-pehmenemispiste yli
 25 noin 25°C, äärimmäinen venymä näiden kahden lämpötilan välissä vähintään 100 %, ja joustomoduli alle 200 MPa, sekä 20-40 tilavuus-% jauhemaista täyteainetta, jolla on muotosuhde alle 3, keskimääräinen halkaisija 0,05-50 µm, olematon vuorovaikutus matriisipolymeerin kanssa, ja pinta-
 30 tajännitys, joka ei ole suurempi kuin matriisipolymeerin

pintajännitys sen sulamislämpötilassa. Tarvittava pinta-
 jännitys voidaan osoittaa adsorboimalla täyteaineen pin-
 taan orgaanista yhdistettä määrä, joka on vähintään $0,5 \times 10^{-5}$
 moolia orgaanista yhdistettä per neliömetri täyteai-
 neen pinnan alaa. Orgaanisen yhdisteen liukoisuus matrii-
 sipolymeeriin on olematon, ja se on kemiallisesti inert-
 tiä matriisipolymeeriin nähden, sen lukukeskimääräinen
 molekyylipaino on noin 100-10 000, ja pintajännityksellä
 lämpötilassa, jossa yhdiste on nestemäinen, on arvo, joka
 on korkeintaan noin sama kuin matriisipolymeerillä.

Kalvo, jollainen on kuvattu US-patentissa 4 698
 372, joka on mikrohuokoinen koko paksuudeltaan, saattaa
 olla sopimaton käytettäväksi tietyissä modifioidun ilma-
 kehän pakkaussovellutuksissa, esimerkiksi jos ylimääräinen
 kosteuden menetys on ei-toivottua ja/tai jos halutaan es-
 tää alhaisten pintajännitysten nesteiden, kuten öljyjen
 läpipääsy, kuten öljyjen ja polttonesteiden, tai aeroso-
 lien läpipääsy. Nyt on keksitty parannus joidenkin US-pa-
 tentin 4 698 372 mukaisten koostumusten työstötapaan, jol-
 la saadaan ennestään tuntematon kalvo, joka on sopiva
 käytettäväksi modifioidun ilmakehän pakkaussovellutuksis-
 sa. Tämän keksinnön mukaisella kalvolla on huomattavan ei-
 huokoinen pinta ja huokoinen sisäosa, jolla on suhteelli-
 sen korkea hiilidioksidin, eteenin ja ilman läpäisy sekä
 suhteellisen alhainen vesihöyryn läpäisy nopeus ja suhteel-
 lisen korkea vastus alhaisen pintajännityksen nesteiden
 ja aerosolien läpäisylle.

Edellä olevan mukaisesti tämä keksintö tarjoaa me-
 netelmän heterogeenisen membraanikalvon valmistamiseksi
 koostumuksesta, joka käsittää termoplastisen orientoituvan
 polymeerin ja jauhemaista täyteainetta, mainitun termo-
 plastisen orientoituvan polymeerin ollessa tunnettu siitä,
 että

i) sillä on hydrofobinen pinta, minkä ilmaisee kontakti-
 kulma mainitun pinnan ja vesipisaran välillä, joka on vä-

hintään 40°;

ii) sen lasiutumislämpötila T_g on alle noin 25°C;

iii) sen Vicat-pehmenemislämpötila T_v on yli noin 25°C;

iv) sen äärimmäinen venymä lämpötilassa, joka on T_g :n ja T_v :n välissä, on vähintään 100 %; ja

v) sen joustomoduli 25°C:ssa on alle noin 200 MPa, mainitun polymeerin ollessa valittu ryhmästä, johon kuuluvat:

a) vähintään yksi eteenin ja vähintään yhden muun monomeerin kopolymeeri, mainitun monomeerin ollessa valittu joustosta, johon kuuluvat tyydyttyneiden C_1 - C_4 -karboksyylihap-
10 pojen, tyydyttymättömien C_3 - C_5 -mono- tai dikarboksyylihap-
pojen, tällaisten mono- tai dikarboksyylihappojen suolojen
ammoniakin ja/tai jaksollisen järjestelmän ryhmien I-IV
metallien kanssa vinyyliesterit sekä mainittujen mono- tai
15 dikarboksyylihappojen C_1 - C_8 -alkyyliesterit;

b) vähintään yksi yleiskaavan E/X/Y mukainen terpolymeeri, jossa E on eteeni, X on butyyliakrylaatti tai vinyyliase-
taatti ja Y on hiilimonoksidi tai rikkidioksidi, Y:n paino-osuuden E+X+Y:stä ollessa alle 15 %;

20 c) vähintään yksi eteenin elastomeerisistä dipolymeereistä tai terpolymeereistä muiden 1-olefiinien ja 1,4-dieenien kanssa;

d) vähintään kahden a):sta, b):stä ja c):stä seokset; ja

e) vähintään yksi kopolyeetteriesteri;

25 Mainitun jauhemaisen täyteaineen ollessa konsentraatiossa noin 20-40 % perustuen koostumuksen tilavuuteen, mainitun jauhemaisen täyteaineen ollessa kemiallisesti reagoimaton polymeerin kanssa ja dispergoituna siihen sulasekoituksella, ja se on tunnettu siitä, että

30 i) sillä on riittävän korkea pehmenemislämpötila, jotta vältetään partikkelien hajoaminen alimmassa lämpötilassa, jossa polymeeri on riittävän juoksevaa jotta sitä voidaan tyydyttävästi sulasekoittaa;

ii) sen muotosuhde on alle noin 3;

35 iii) sen keskimääräinen ekvivalentti pallon halkaisija on

noin 0,50-50 μm ;

iv) sillä on lähes olematon sähköstaattinen tai dipolivuorovaikutus polymeeriin; ja

- v) sen pintajännityksellä on alimmassa lämpötilassa, jossa polymeeri on riittävän juoksevaa, jotta sitä voidaan tyydyttävästi sulasekoittaa, joko sellainen arvo, joka on korkeintaan noin sama kuin polymeerillä, tai se on modifioitu adsorboimalla orgaanista yhdistettä sellaiseksi, että sillä on korkeintaan tällainen arvo, mainitun orgaanisen yhdisteen ollessa, mikäli sitä käytetään, nestemäinen alimmassa lämpötilassa, jossa polymeeri on riittävän juoksevaa, jotta sitä voidaan tyydyttävästi sulasekoittaa, ja sen kyetessä tässä lämpötilassa adsorboitumaan täyteaineen pinnalle määränä, joka on vähintään noin $0,5 \times 10^{-5}$ moolia orgaanista yhdistettä per neliometri täyteaineen pinnan alaa, laskettuna täyteaineen keskimääräisestä pallon halkaisijasta, ja sen ollessa läsnä määränä, joka on vähintään riittävä tyydyttämään pintajännitysvaatimuksen, mainitun orgaanisen yhdisteen ollessa tunnettu siitä, että
- i) sillä on enintään vähäinen liukoisuus polymeeriin sulasekoituslämpötilassa;
- ii) se on kemiallisesti inerttiä polymeeriin nähden;
- iii) sen lukukeskimääräinen molekyylipaino on 100-10 000; ja
- iv) sillä on pintajännitys, jonka arvo lämpötilassa, jossa orgaaninen yhdiste on nestemäinen, on enintään sama kuin polymeerillä, mainitun menetelmän koostuessa:
- i) mainitun koostumuksen ekstrudoinnista kalvosuuttimen läpi, jonka suuttimen rako on vähintään noin 250 μm , lämpötilassa, joka on mainitun polymeerin sulamislämpötilan yläpuolella, kalvomuotoisen ekstrudaatin muodostamiseksi;
- ii) mainitun ekstrudaatin jäädyttämisestä lämpötilaan, joka on alle mainitun polymeerin sulamislämpötilan, kalvon muodostamiseksi; ja
- iii) mainitun kalvon venyttämisestä lämpötilassa, joka on

mainitun polymeerin Vicat-pehmenemispisteen alapuolella; valiten mainittu koostumus, suuttimen rako ja venytysolosuhteet siten, että muodostuu kalvo, jolla on huomattavan ei-huokoinen pinta ja huokoinen sisäosa.

5 Tässä keksinnössä käyttökelpoisia polymeerejä voidaan modifioida haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Esimerkiksi, modifiointi voi tapahtua kalvon muodostamisen jälkeen, kemiallisella tai radioaktiivisella silloittamisella tai lämpökäsittelyllä, tai ennen kalvon muodostusta, 10 plastisoinnilla. On havaittu, että tavanomaisesti täyteaineettoman polymeerin plastisointiin kättettyjen polymeeriin liukenevien lisäaineiden käyttö voi lisätä huokoisuusaluetta ja huokosten kokoa, jotka annetulla koostumuksella voidaan saavuttaa.

15 Eräässä suoritusmuodossa koostumus ekstruoidaan suuttimen raosta, joka on vähintään noin 750 μm , ja edullisesti suuttimen raosta, joka on välillä 1000-2000 μm .

Edullisessa suoritusmuodossa ekstrudaattia venytetään sen ollessa muovattavassa tilassa, vetosuhteella, 20 joka on alle 40, erityisesti 2-20, ja edullisesti 3-15.

Edelleen eräässä suoritusmuodossa kalvon venytysvaiheessa iii) on monoakksiaalista konesuunnassa vetosuhteella 2-6, erityisesti 2,5-5. On edullista, että tämä venytys lämpötilassa, joka on vähintään 20°C matriisipolymeerin lasiutumislämpötilan yläpuolella, ja edullisesti matriisipolymeerin Vicat-pehmenemislämpötilan alapuolella, erityisesti vähintään 10°C Vicat-pehmenemislämpötilan alapuolella, riippuen jossain määrin venytysnopeudesta. Edullinen lämpötila annetun koostumuksen venyttämiseen uskotaan olevan lämpötila, joka on alueella 10°C yli lasiutumislämpötilan - Vicat-pehmenemislämpötila, jossa koostumuksen koekappaleilla on korkein orientoituvuusaste standardivetolujuustestissä.

35 Toisessa suoritusmuodossa polymeeri on valittu ryhmästä polymeerisekotteita, joka myöskin tyydyttää tämän

keksinnön vaatimukset, jopa vaikka yksittäiset polymeerit eivät tyydytä. Tyypilliset polymeerisekoitteet sisältävät esimerkiksi

- a) kaksi erilaista eteeni/vinyyliasetatattikopolymeeriä ja
- 5 b) seoksen eteeni/vinyyliasetatattikopolymeeristä ja lineaarisesta eteeni/alfa-olefiinikopolymeeristä, jonka tiheys on $0,93 \text{ g/cm}^3$ tai alle.

Vielä eräässä suoritusmuodossa polymeeri on eteeni/vinyyliasetatattikopolymeeri.

- 10 Vielä eräässä suoritusmuodossa polymeeri on kopolyeetteriesteri, joka on kopolymeeri ftaalihaposta ja diolista, joka tuottaa "kovia" segmenttejä. Edullisesti dioli on 1,4-butaanidioli.

- 15 Vielä eräässä suoritusmuodossa polymeeri on kopolyeetteriesteri, joka on kopolymeeri ftaalihaposta ja diolista, joka tuottaa "pehmeitä" segmenttejä. Edullisesti dioli on poly(tetrametyleenieetteriglykoli).

- 20 Eräässä suoritusmuodossa jauhemaisen täyteaineen keskimääräinen ekvivalentti pallon halkaisija on $0,50\text{--}20 \mu\text{m}$, erityisesti $0,50\text{--}10 \mu\text{m}$, ja erityisemmin $3\text{--}10 \mu\text{m}$.

- 25 Edelleen eräässä suoritusmuodossa jauhe on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kalsiumkarbonaatti, bariumsulfaatti, jauhetut metallit, magnesiumkarbonaatti, kalsiumsulfaatti, piihappo, lasihelmet, alumiinihydroksidi, nylon 6,6, polyeteenitereftalaatti ja poly(styreenidivinyylibentseeni).

- 30 Vielä eräässä suoritusmuodossa polymeeri on eteeni/vinyyliasetatattikopolymeeri, ja suuttimen raon mikrometreissä ja jauhemaisen täyteaineen keskimääräisen ekvivalentti pallon halkaisijan mikrometreissä, tulo on vähintään 3000, ja edullisesti vähintään 4000.

- 35 Tässä käytettynä termi muotosuhde tarkoittaa partikkelin suurimman ulottuvuuden suhdetta pienimpään ulottuvuuteen. Mille tahansa annetulle täyteaineelle muotosuhde on keskimääräinen arvo, joka on määritetty edustavasta

määrästä partikkeleita mikroskoopin avulla.

Tässä käytettynä termi ekvivalentti pallon halkaisija tarkoittaa sellaisen pallon halkaisijaa, jolla on sama tilavuus.

- 5 Joustomoduli on mitattu käyttäen ASTM D-790:n mukaista menetelmää, ja ellei muuta ole ilmoitettu, sen yksikkö on MPa.

- 10 Lasiutumislämpötila T_g on määritetty käyttäen menetelmää ASTM D-3418-75, käyttäen differentiaalipyyhkäisykalorimetriaa (DSC).

Vicat-pehmenemispiste on määritetty käyttäen ASTM D-1525:n mukaista menetelmää.

Äärimmäinen venymä on mitattu käyttäen ASTM D-638:n mukaista menetelmää.

- 15 Pintakontaktikulma on mitattu käyttäen ASTM D-1922-67:n mukaista menetelmää ja goniometriä.

- Pintajännitys on mitattu 70°C:ssa DuNouy-rengasmenetelmällä, käyttäen 7045-tensiometriä, (tavaramerkki), jonka on valmistanut Central Scientific Co., Division of
20 CSC Scientific Corp., Broadview, Illinois, USA. Pintajännityksen arvo sekoituslämpötilassa, joka on yleensä noin 180°C, saadaan mittaamalla lämpötilan aleneminen 0,1 mg/m²/°C:ssa. Polymeerien pintajännitykset löytyvät kirjasta, jonka nimi on "Polymer Interface and Adhesion", S.
25 Wu. kustantaja Marcel Dekker Inc., (1982). Jollei jonkin polymeerin arvoja ole saatavilla, voidaan pintajännitys arvioida samanlaisen koostumuksen materiaalien arvoista.

- Tässä käytettynä termi vetosuhde, litteille kalvo-
suuttimille, on määritetty suuttimen raon suhteena jäähdytetyn kalvon paksuuteen. Rengasmaisille suuttimille, eli
30 suuttimille, joita käytetään niinsanotuissa kalvonpuhallusmenetelmissä, vetosuhde on määriteltysuuttimen raon suhteena jäähtyneen kalvon paksuuden ja puhallussuhteen tuloon. Puhallussuhde on jäähtyneen kalvokuplan halkaisijan suhde rengasmaisen suuttimen halkaisijaan.
35

Kuten edellä kerrottiin, on termoplastisen orientoituvan polymeerin lasiutumislämpötila T_g alle noin 25°C . Tämä tarkoittaa sitä, että polymeeri on sen niinkutsutussa kumimaisessa tilassa huoneenlämmössä. Edullisesti, lasiutumislämpötilan tulisi olla alle 0°C . Sovellutuksissa, joissa kalvon joustavuus alhaisissa lämpötiloissa on tärkeä, lasiutumislämpötilan tulisi olla alle -20°C .

Polymeerin Vicat-pehmenemispisteen tulisi olla yli 25°C . Jotteivät ydinkerroksen onkalot luhistuisi, tulisi sen olla edullisesti yli 45°C .

Onkaloiden muodostumisen helpottamiseksi ja onkaloiden koon optimaaliseksi kontrolloimiseksi ydinkerroksessa, polymeerin äärimmäisen venymän tulisi olla vähintään 500 % mitattuna lämpötilassa, joka on välillä $T_g - T_v$, ja erityisesti vähintään 700 %.

Kuten edellä esitettiin, voidaan tässä keksinnössä käyttää polymeerisekoitteita. Sekoitteiden tulee täyttää polymeerille asetetut vaatimukset, vaikka yksittäisten polymeerien tällaisissa sekoitteissa ei tule tehdä niin. Esimerkkejä tällaisista polymeerisekoitteista ovat esim. a) kaksi erilaista eteeni/vinyyliasetaatikopolymeeriä ja b) seos eteeni/vinyyliasetaatikopolymeeristä ja lineaarisesta eteeni/alfa-olefiinikopolymeeristä, jonka tiheys on $0,93 \text{ g/cm}^3$.

Tämän keksinnön mukaisen kalvon ydinkerroksen onkaloiden koon määrää suurelta osin jauhemaisen täyteaineen koko. Esimerkiksi, pienemmät täyteaineet mahdollistavat pienempien huokosten saavuttamisen verrattuna suurempiin täyteaineisiin samoissa tilavuuskonsentraatioissa. Erittäin hienot täyteaineet, esimerkiksi luokassa $0,5 \mu\text{m}$ halkaisijaltaan tai sen alle, ovat hankalia käytössä, erityisesti hajoitettaessa agglomeraatteja ja yritettäessä saada aikaan tasainen dispersio. Täyteaineen agglomeroituminen ei ole toivottavaa, koska agglomeroituneet rakenteet pyrkivät lisäämään kalvon jäykkyyttä ja vähentämään sen lu-

juutta. Lisäksi, hienojakoiset täyteaineet pyrkivät aiheuttamaan ulompien kerrosten tulemisen huokoiseksi, ja rakenteeltaan samanlaisiksi kuin ydinkerros. On edullista, että partikkelien kokojakauma on kohtuullisen kapea. Esimerkiksi partikkelikokojakauma, jossa alle 1 % partikkeleista ylittää kooltaan 20 μm on edullinen, erityisesti kun alle 1 % ylittää 15 μm .

Jauhemaisten täyteaineiden ekvivalentti pallon halkaisijat voidaan määrittää monella erilaisella koejärjestelyllä. Erityisen käyttökelpoinen instrumentti tällaisten ekvivalentti pallon halkaisijoiden määrittämiseen on Leeds and Northrup Inc.:n tavaramerkillä Microtrac valmistama.

Jauhemaisen täyteaineen konsentraatio koostumuksessa määrää suurelta osin sen, kuinka paljon jäähdytettyä kalvoa täytyy venyttää, jotta saavutettaisiin tietty huokoisuusaste ydinkerroksessa. Edullinen konsentraatio on noin 25-35 tilavuus-%.

Jauhemaisella täyteaineella tulee olla minimaalinen vuorovaikutus termoplastisen polymeerin kanssa. Yleisesti jauhemainen täyteaine ei saa olla kemiallisesti reaktiivinen polymeerin kanssa. Lisäksi jauhemaisen täyteaineen sulamispisteen tulee olla paljon ermoplastisen polymeerin sulamispisteen yläpuolella siten, että täyteaine säilyy huomattavan muuttumattomana sulasekoitusprosessin aikana.

Yleisesti tässä keksinnössä käyttökelpoisten polymeerien pintajännitykset sulana ovat noin 10-40 mJ/m^2 , erityisesti noin 20 - 40 mJ/m^2 . Yleisesti epäorgaanisten jauhemaisten täyteaineiden pintajännitykset ovat noin 65-1200 mJ/m^2 . Orgaanisilla jauhemaisilla täyteaineilla pintajännitykset ovat samalla alueella kuin termoplastisilla polymeereillä. Täyteaineet, joilla on erittäin korkeat pintajännitykset, esim. lasihelmet (noin 1200 mJ/m^2), pyrkivät päällystymään alhaisen pintajännityksen kontaminanteilla, mikä alentaa tehokkaasti tällaisten jauhemaisten täyteaineiden pintaenergiaa.

Epäorgaanisten täyteaineiden tapauksessa on usein toivottavaa sisällyttää täytettyyn koostumukseen vasta-ainetta täyteaineen tehollisen pintajännityksen alentamiseksi tasolle, joka on lähes sama kuin termoplastisella polymeerillä. Termillä "vasta-aine" ei ole vakiintunutta merkitystä alalla, mutta sitä on käytetty tässä viittamassa orgaaniseen yhdisteeseen c), joka on määritelty keksinnön selostuksessa. Kuten ilmenee, vasta-aine pyrkii vähentämään materiaalin pintojen kastumista toisella materiaaalilla.

Vasta-aine voi olla valittu useiden erilaisten kriteerien mukaan, eli alhaisen tai olemattoman liukoisuuden termoplastiseen polymeeriin, pintakontaktikulman polymeerin pintaan, joka on alle noin 40° . Sen tulee olla haihtumaton seostuksen aikana, ja sen tulee olla alhaisen viskositeetin neste seostuslämpötiloissa. Vasta-aineen pintajännitys tulisi edullisesti olla alempi tai noin sama kuin termoplastisella polymeerillä. Vasta-aineella ei tarvitse olla erityistä kemiallista tai fysikaalista affiniteettiä täyteaineeseen, kunhan vasta-aine kostuttaa täyteaineen vähintään yhtä tehokkaasti kuin termoplastinen polymeeri, tai muulla tavoin suojaa täyteainetta polymeeriltä. Olematta kuitenkaan tätä vastaan, sopivia vasta-aineita, joilla on tietty affiniteetti täyteaineeseen, voidaan myös käyttää. Esimerkiksi, kun vasta-aineella on erityinen affiniteetti täyteaineeseen, on vain tarpeen, että polymeeriä vastaan tulevalla pinnalla on alhainen pintajännitys. Tällainen tapaus on esimerkiksi jos vasta-aineena on steariinihappo ja jauhemaisena täyteaineena on kalsiumkarbonaatti.

Kun jauhemainen täyteaine on orgaaninen polymeeri tai epäorgaaninen aine, joka on kontaminoitu orgaanisella aineella, havaitaan joissakin tapauksissa, että ydinkerros voidaan valmistaa ilman vasta-ainetta. Kuitenkin vasta-aineen käyttö on edullista optimiominaisuuksien saamiseksi.

si. Tapauksessa, jossa vasta-ainetta lisätään koostumukseen, sen konsentraation tulee olla vähintään $0,5 \times 10^{-5}$ moolia/m² täyteaineen pinta-alaa, alueen $1,0 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5}$ moolia/m² ollessa edullinen. Kalvon ominaisuudet saattavat huonontua jonkin verran, mikäli käytetään suurempia konsentraatioita kuin noin 10×10^{-5} moolia/m². Edullinen vasta-aineen konsentraatio löydetään yksinkertaisilla kokeilla.

Vasta-aine voidaan yhdistää täyteaineeseen millä tahansa sopivalla tavalla, esimerkiksi sulasekoitusvaiheessa, taierikseen sekoittamalla vasta-aine täyteaineeseen ja sitten sulasekoittamalla tämä seos polymeerin kanssa, tai adsorboimalla vasta-aine liuoksesta sopivassa liuottimessa täyteaineelle, poistamalla liuotin ja sekoittamalla vasta-aineen sisältävä täyteaine polymeerin kanssa.

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetuista venytetyistä kalvoista otetut pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat näyttävät, että ydinkerros koostuu sisäisesti yhteydessä olevasta onkaloiden, jotka ovat auenneet täyteainepartikkelien ympärille, verkostosta. Polymeerimatriisissa ei näy lainkaan halkeamia, ja polymeerin ja täyteaineen välillä on erittäin alhainen näkyvä adheesio. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat venytettyjen kalvojen ulkokerroksista näyttävät, että onkaloita ei ole, vaikka jauhemaista täyteainetta onkin mukana tällaisessa kerroksessa. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat ovat liitteinä kuvina 1-5. Kuvat on selitetty jäljempänä esimerkeissä.

Tässä keksinnössä käyttökelpoisten koostumusten seostaminen voidaan suorittaa termoplastisille polymeereille tunnetuilla sulasekoitusmenetelmillä lämpötiloissa, joissa termoplastiset polymeerit ovat työstettävissä. Suurten leikkausnopeuksien sekoitus, esim. Banbury-sekoittimella, tai muilla suurtehoisilla sekoittimilla tai jat-

kuvatoimisilla, sekoittimilla, esim. ekstruudereilla, on edullista. Tarvetta esisekoittaa aineksia ei ilmene, vaikka näin voidaankin tehdä haluttaessa.

Tämän keksinnön mukaiset kalvot voidaan valmistaa millä tahansa sopivalla ekstruusiomenetelmällä, esim. tasokalvoekstrusiolla. Kalvonpuhallusekstruusio on edullinen menetelmä. Kalvonpuhallusekstruusio on edullinen menetelmä. Kalvonpuhallusmenetelmässä tämän keksinnön mukainen koostumus ekstrudoidaan läpi rengasmaisesta suuttimesta. Saatu putkimainen kalvo vedetään suuttimesta yhteistoiminnassa olevilla puristusteloilla, jotka puristavat putkimaisen kalvon lyttyyn välissään. Putkimaista kalvoa rengasmaisen suuttimen ja puristustelojen välissä kutsutaan joskus kuplaksi. Ollessaan vielä sulassa tai muovattavassa tilassa putkimaista kalvoa laajennetaan ilmalla tai inertillä kaasulla, jota puhalletaan kuplaan rengasmaisen suuttimen keskeltä.

Putkimainen kalvo, joka on laajennettu puhaltamalla ilmaa kuplaan, voidaan jäähdyttää sisäisesti ja/tai ulkoisesti johtamalla ilmaa kalvolle sen ollessa vielä muovattavassa tilassa. Kalvoa jäähdytetään, kunnes se on kiinteässä tilassa. Jäähdytystä kiinteään tilaan kutsutaan usein sammuttamiseksi. Nopeampi sammuttaminen kalvonpuhallusmenetelmässä voidaan suorittaa kuljettamalla laajennettu kalvo jäähdytetyn renkaan, joka on sijoitettu kuplaan, läpi. Eräs tällainen menetelmä, jossa käytetään jäähdytysrengasta, on kuvattu kanadalaisessa patentissa CA 893 216, jonka ovat julkaisseet 15. helmikuuta 1972 M. Bunga ja C.V. Thomas. Ekstrudaatin vetäminen ei ole välttämätöntä, mutta edullisesti vetosuhte on alle 40, ja edullisemmin alueella 2-20. Sammutuksen kiinteään tilaan jälkeen, kalvo venytetään. Venytys voidaan suorittaa millä tahansa sopivalla menetelmällä. Venytys voi olla monoaksiaalista kone- tai poikkisuunnassa, tai se voi olla biaksiaalista. Biaksiaalinen venytys voidaan suorittaa vaihteittain samanai-

kaisesti. Konesuuntainen orientointi on edullisin.

Venytyks suoritetaan edullisesti vähintään 20°C yläpuolella termoplastisen polymeerin lasiutumislämpötilan, ja edullisesti polymeerin Vicat-pehmenemispisteen alapuolella, erityisesti vähintään 10°C Vicat-pehmenemislämpötilan alapuolella. Edullinen lämpötila annetun koostumuksen venyttämiseen on alueella 10°C alle lasiutumislämpötilan - Vicat-pehmenemispiste, jossa koostumuksen koekappaleilla on korkein orientoituvuusaste standardivetolujuuskokeessa. Erilaisilla polymeereillä ja niiden koostumuksilla on erilaiset elastiset elastiset ja viskoelastiset ominaisuudet. Siten, erilaisiin näytteisiin täytyy kohdistaa erilaiset määrät venytystä, jotta saataisiin samat läpäisevyysominaisuudet. Kuitenkin jokaisessa tapauksessa kalvo on venytettävä yli sen myötörajan, jotta saataisiin aikaan pysyviä muodonmuutoksia, jotka ovat tarpeen onkaloiden syntymiselle ydinkerroksessa. Tarvitaan vähintään noin 50 %:n monoaksiaalinen venymä, vähintään 125 %:n ollessa edullinen. Jos termoplastisella polymeerillä on korkea palautumisaste venytyksen jälkeen, ydinkerrokseen muodostuneet onkalot saattavat kadota suurelta osin venytetyssä kalvossa. Elastisen palautumisen vähentämiseksi venytyksen jälkeen kalvo voidaan lämpökäsitellä.

Tätä keksintöä kuvataan seuraavilla esimerkeillä. Näissä esimerkeissä kaasunläpäisykyvyt määritettiin menetelmällä, jossa mitattiin tilavuuden siirtyminen tiettyinä aikana paineissa 0,25 - 0,63 MPa. Vesihöyryn läpäisy nopeudet määritettiin ASTM 96-66BW:n mukaisella menetelmällä (käännetty kuppimenetelmä).

30 Esimerkki 1

Määritettiin useiden kalvonäytteiden vesihöyrynläpäisevyys ja kaasujen virtausnopeudet, jotka ovat taulukossa jäljempänä. Tässä esimerkissä kalvonäytteiden B, G ja H valmistusmenetelmät ovat tämän keksinnön alueella. Muut kaksi näytettä ovat mukana vertailutarkoituksessa.

Kalvonäyte A koostui ekstrudoidusta eteeni/vinyyliasetaatikopolymeerikalvosta, jossa vinyyliasetaatin osuus mainitusta kopolymeeristä oli 18 paino-%. Mainitun polymeerin tiheys oli $0,94 \text{ g/cm}^3$, sulaindeksi $0,7 \text{ dg/min}$, joustomoduli 62 MPa , T_g -25°C ja Vicat-pehmenemispiste 64°C .

Kalvonäyte B koostui 36,5 paino-%:sta kalvonäytteen A kopolymeriä, joka oli sulasekoitettu Banbury-sekoittimessa 60 paino-%:n (noin 26 tilavuus-%:n) Atomite (tavaramerkki) naftteenista työstö-öljyä, valmistaja Sun oil Corp., ja 0,6 paino-%:n Hystrene 4516 (tavaramerkki) steariinihappoa ($9 \times 10^{-5} \text{ moolia/m}^2$ täyteaineen pinta-alaa), valmistaja Humko Corporation, kanssa.

Kalvonäytteiden A ja B koostumukset puhallettiin $71 \text{ }\mu\text{m}$ paksuksi kalvoksi käyttäen halkaisijaltaan $10,2 \text{ cm}$:stä rengasmaista suutinta, jonka suutinrako oli $1020 \text{ }\mu\text{m}$, puhallussuhteella $3,6:1$, linjan nopeudella 16 m/min . Mainittu puhalluskalvo orientoitiin seuraavaksi venytys-suhteella $4,1$ konesuunnassa kapearako-orientointilaitteella lämpötilassa 40°C raolla $1250 \text{ }\mu\text{m}$.

Kalvonäyte C valmistettiin samasta sulasekoitetusta koostumuksesta josta kalvonäyte B, mutta kalvonäyte C puhallettiin $70 \text{ }\mu\text{m}$ paksuksi kalvoksi käyttäen halkaisijaltaan $20,3 \text{ cm}$:stä rengasmaista suutinta, jonka suutinrako oli $380 \text{ }\mu\text{m}$, puhallussuhteella $2,5:1$, linjan nopeudella noin 6 m/min . Mainittu puhallettu kalvo orientoitiin venytys-suhteella $4,5$ konesuunnassa kapearako-orientointilaitteella lämpötilassa $32-35^\circ\text{C}$, raolla $1250 \text{ }\mu\text{m}$, jota seurasi jälkiveto $1,08X$ ja lämpökäsittely 60°C :ssa.

Kalvonäyte H koostui ekstrudoidusta kalvosta koostumuksesta, joka käsitti

- a) $39,2$ paino-% eteenin ja vinyyliasetaatin kopolymeriä, jonka sulaindeksi oli $0,7 \text{ dg/min}$, ja jossa vinyyliasetaatin osuus mainitusta kopolymeeristä oli 18 paino-%,
- b) $6,3$ paino-% eteenin ja vinyyliasetaatin kopolymeriä,

jonka sulaindeksi oli 43 dg/min, ja jossa vinyyliasetaatin osuus mainitusta kopolymeeristä oli 33 paino-%,

c) 0,5 paino-% Hystrene 4516 (tavaramerkki) steariinihappoa,

5 d) 4,0 paino-% Sunthene 4240 (tavaramerkki) nafteenista työstö-öljyä ja

e) 50,0 paino-% Atomite (tavaramerkki) CaCO_3 :a.

Kalvonäytteen H koostumus puhallettiin 127 μm paksuksi kalvoksi käyttäen rengasmaista suutinta, jonka suutinrako oli 762 μm , puhallussuhteella 2,1:1, linjan nopeudella 9 m/min. Mainittu puhallettu kalvo orientoitiin seuraavaksi venytyssuhteella 4,0 konesuunnassa kapearako-orientointilaitteella lämpötilassa 50°C, raolla 1250 μm , jolloin muodostui 58 μm paksu kalvo.

15 Kalvonäyte I koostui ekstrudoidusta kalvosta koostumuksesta, joka käsitti

a) 27,4 paino-% eteenin ja vinyyliasetaatin kopolymeeriä, jonka sulaindeksi oli 0,7 dg/min, ja jossa vinyyliasetaatin osuus mainitusta kopolymeeristä oli 18 paino-%,

20 b) 4,4 paino-% eteenin ja vinyyliasetaatin kopolymeeriä, jonka sulaindeksi oli 43 dg/min, ja jossa vinyyliasetaatin osuus mainitusta kopolymeeristä oli 33 paino-%,

c) 30,0 paino-% (tavaramerkki) lineaarista alhaisen tiheyden polyeteeniä, jonka tiheys oli 0,919 g/cm³ ja sulaindeksi 0,75 dg/min,

25 d) 0,4 paino-% Hystrene 4516 (tavaramerkki) steariinihappoa,

e) 2,3 paino-% Sunthene 4240 (tavaramerkki) nafteenista työstö-öljyä ja

30 f) 35,0 paino-% Atomite (tavaramerkki) CaCO_3 :a.

Kalvonäytteen I koostumus puhallettiin 127 μm paksuksi kalvoksi käyttäen rengasmaista suutinta, jonka suutinrako oli 762 μm , puhallussuhteella 3,1:1, linjan nopeudella 6,7 m/min. Mainittu puhallettu kalvo orientoitiin seuraavaksi venytyssuhteella 4,0 konesuunnassa kapearako-

orientointilaitteella lämpötilassa 55°C, raolla 1250 µm, jolloin muodostui kalvo, joka oli 52 µm paksu.

Jäljempänä olevasta taulukosta nähdään, että kalvonäytteellä B on noin sata kertaa suurempi kaasunläpäisy
5 kuin kalvonäytteellä A, kun sen WVTR-arvo on vain kymmenen kertaa suurempi. Toisaalta, kalvonäytteellä B on vielä paljon alempi kaasun tai vesihöyryn läpäisy kuin kalvonäytteellä C.

Tiettyjen maataloustuotteiden pakkauksessa kalvonäytteellä B on huomattavia etuja. Kiihtyneestä kypsymisestä johtuva pilaantuminen havaitaan tavallisesti kun pakkauksessa käytetään kalvoja, joiden kaasunläpäisynopeudet ovat kalvonäytteen A alueella. Kalvonäytteen A WVTR-arvo on myös riittävän alhainen, jotta käytettäessä kalvo-
15 ja, joiden WVTR-arvot ovat samalla alueella kuin kalvonäytteellä A, kypsymisessä normaalisti poistuva kosteus akkumuloituu ja aiheuttaa homeen kasvua. Näytteen B 100X suurempien kaasunläpäisynopeuksien verrattuna näytteeseen A, jolla on samanlainen paksuus ja käsiteltävyys, odotetaan tuottavan vähemmän pilaantumista joka johtuisi kiihtyneestä kypsymisestä. Edelleen, kalvonäytteen B korkeamman WVTR-arvon verrattuna kalvonäytteeseen A, odotetaan vähentävän homeen muodostumista.

Vaikka kalvonäytteen C kaasunläpäisynopeudet ovat
25 erittäin korkeat, ja sen voidaan odottaa vähentävän yli- kypsymisestä johtuvaa pilaantumista vähintään yhtä tehokkaasti kuin kalvonäytteen B, tuo korkea WVTR-arvo mukanaan riskin tuotteen kuivumisesta liian kosteuden poistumisen vuoksi. Lisäksi, huomattavan pintahuokoisuuden mukana olo
30 jättää auki mahdollisuuden kontaminoitumiseen ulkopuolelta, alhaisen pintajännityksen nesteillä, kuten öljyillä, polttoaineilla, rasvoilla, jne., sekä aerosoleilla. Pinnan olennainen huokosettomuus tai alhainen tiheys, minkä ilmaisevat alhaiset WVTR-arvot näytteissä B, H ja I, edustaa
35 parannusta tähän seikkaan.

	Näyte	Paksuus (μm)	WVTR-arvo ($\text{g}/\text{m}^2 \times 24 \text{ h}$ $\times \text{cm Hg}$)	Ilma	Kaasunläpäisynopeus ($\text{cm}^3/\text{min} \times \text{cm}^2 \times \text{cm}$ $\text{Hg} \times 10^4$)	
					Eteeni Hiilidioksidi	
5						
	A	51	10-15	0,15	0,25	0,60
	B	33	100	90	110	90
	C	28	1100	7400	10 000	7300
	H	58	74			
10	I	52	49			

Esimerkki II

Tässä esimerkissä nähdään, että höyryn ja kaasun läpäisynopeudet ovat suuresti riippumattomia muutoksista vetosuhteessa (DDR), orientoinnin määrästä tai kalvon pak-
suudesta.

Kalvonäyte D valmistettiin samasta sulasekoitteesta kuin kalvonäyte B, ja se valmistettiin 178 μm paksuksi kalvoksi samalla tavoin, paitsi että linjan nopeus alen-
nettiin 6,4 m/min:iin. Kalvonäytteen D puhallettu kalvo orientoitiin sitten samoissa olosuhteissa kuin kalvonäyte B, paitsi että konesuuntainen orientointi suoritettiin venytyssuhteella 4,9 lämpötilassa 30°C.

Kalvonäytteen D DDR-arvo oli 1,5, kun taas kalvon-
äytteellä B se oli 4,0. Kalvonäytteen D paksuus oli 89 μm , kun kalvonäytteen B paksuus oli 33 μm . Jäljempänä olevasta taulukosta nähdään mainitun kalvonäytteen D vesihöyryn ja kaasun läpäisynopeudet.

Vaikka kalvonäytteen D kaasunläpäisynopeudet olivat korkeammat kuin kalvonäytteellä B, olivat ne samaa suu-
ruusluokkaa. Kalvonäyte D kuuluu tämän keksinnön alueeseen.

Näyte	Paksuus (μm)	WVTR-arvo ($\text{g}/\text{m}^2 \times 24 \text{ h}$ $\times \text{cm Hg}$)	Ilma	Kaasunläpäisy nopeus ($\text{cm}^3/\text{min} \times \text{cm}^2 \times \text{cm}$ $\text{Hg} \times 10^4$)	Eteeni Hiilidioksidi
D	89	110	280	340	269

Esimerkki III

Tässä esimerkissä nähdään, että kalvonäytteet B ja D ovat toisiinsa nähden samanlaisia siinä suhteessa, että kumpikin on esimerkki niinkutsutusta heterogeenisestä membraanista, joka koostuu olennaisesti erittäin huokoisesta sisäosasta, jota ympäröi täydellisesti vähähuokoinen kuori.

Kalvonäytteitä B ja D tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) sekä poikkileikkaus- että pinnan suunnassa, ja havaittiin, että niillä on rakenteet, jotka nähdään liitteenä olevista elektronimikroskooppikuvista.

Kuvien 1 ja 2 SEM-kuvat osoittavat, että näillä kahdella näytteellä on hyvin samanlaiset erittäin huokoiset poikkileikkaukset, jotka näyttävät melko tasaisilta lähes koko näytteen paksuudelta.

Kuvien 3 ja 4 SEM-kuvat osoittavat, että näillä kahdella näytteellä on pinnat, jotka ovat ilmeisen huokosettomia tai vain vähän huokoisia. Kun kalvonäytteen B pinta on näennäisen huokoseton, on kalvonäytteen D pinnalla joitakin huokosia. Kuitenkin suuri osa näistä huokosista ei ole yhteydessä sisäosaan.

Kuvan 5 SEM-kuva antaa hyvän esimerkin ohuen (noin $1 \mu\text{m}$) polymeeririkkaan kuoren muodostumisesta muuten huokoisen sisäosan päälle, mikä morfologia mahdollistaa tämän keksinnön mukaisten kalvojen ainutlaatuiset ominaisuudet.

Esimerkki IV

Kalvonäytettä C, joka ei ole tämän keksinnön mukainen, tutkittiin SEM:llä sekä poikkileikkaus- että pinnan

suunnassa. SEM-kuvista ilmenee, että kalvonäytteen C poik-
 kileikkaus on melko samanlainen kuin kalvonäytteillä B ja
 D, siinä suhteessa, että kaikilla kolmella on erittäin
 huokoinen sisäosa, joka ulottuu suurimpaan osaan näytet-
 5 täk. Päinvastoin kuin kalvonäytteiden B ja D pinnat, kal-
 vonäytteen C pinta sisältää lukuisia huokosia, joista ensin
 osa näyttää olevan yhteydessä sisäosaan.

Esimerkki V

Tässä esimerkissä osoitetaan, että tämän keksinnön
 10 mukaisella menetelmällä valmistettujen kalvojen WVTR-arvon
 määrää erityisesti kalvon valmistuksessa käytetty suutti-
 men rako, ja erityisesti että näyttää olevan olemassa
 minimi suuttimen raon alue, jonka alapuolella kalvo saa
 enemmänkin mikrohuokoisen kalvon kuin heterogeenisen
 15 membraanin ominaisuudet.

Kalvonäyte E valmistettiin kalvonäytteeseen C näh-
 den identtisellä tavalla, paitsi että se orientoitiin ve-
 nytyssuhteella 4,25 konesuunnassa lämpötilassa 43°C, ja
 sille suoritettiin jälkiveto 1,10X.

20 Kalvonäyte F valmistettiin kalvonäytteeseen E näh-
 den identtisellä tavalla, paitsi että rengasmaisen suut-
 timen suutinrako oli 760 µm.

Seuraava taulukko sisältää mainituista näytteistä
 E ja F saadut WVTR-arvot. Vaikka näytteen E WVTR-arvo on
 25 korkeampi kuin näytteillä B ja D, on se silti tunnusomai-
 nen kalvolle, jonka pinta on huomattavasti vähemmän
 huokoinen kuin näytteellä F. Siten sille nimenomaiselle
 ainekoostumukselle, josta näytteet B-F on valmistettu,
 näyttää suutinrako noin 800 µm edustavan minimisuutinra-
 30 koa, jolla saadaan aikaan tämän keksinnön mukainen haluttu
 vähähuokoinen pinta.

	Näyte #	Paksuus (μm)	WVTR ($\text{g/m}^2 \times 24 \text{ h}$ $\times \text{cm Hg}$)	Suutinrako (μm)
5	E	28	364	760
	F	25	822	380

Esimerkki VI

Tässä esimerkissä osoitetaan, että erilaisilla koostumuksilla, erityisesti sellaisilla, jotka eroavat toisistaan matriisipolymeerin viskositeetissa taitäyteaineen koossa tai molemmissa, voi olla erilainen minimisuutinrako, jonka alapuolella ei saada aikaan huomattavan huokosetonta pintaa.

Kalvonäyte G valmistettiin eteenin ja vinyyliasetaatin kopolymeerin, josta vinyyliasetaatin osuus oli 15 paino-%, koostumuksesta, joka kopolymeeri oli sulasekoitettu 60,3 paino-%:n keksimäärin noin 2 μm ekvivalentti pallon halkaisijaltaan olevan Supermite (tavaramerkki, Thomson-Weiman) CaCO_3 :n, 3,15 paino-%:n kalvonäytteen B nafteenisen öljyn, 1,7 %:n steariinihapon ($8,9 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ täyteaineen pinnan alaa), sekä 5000 ppm:n (suhteessa hartsiin) antioksidantin kanssa.

Mainittu sulasekoite valmistettiin paksuudeltaan 71 μm :n puhalluskalvoksi käyttäen halkaisijaltaan 10,2 cm:n rengasmaista suutinta, jonka suutinrako oli 1020 μm , puhallussuhteella 3,6 ja linjan nopeudella 16 m/min. Mainittu puhalluskalvo orientoitiin venytysuhteella 4,9 konesuunnassa käyttäen kapearako-orientointilaitetta raolla 1250 μm lämpötilassa 35°C, jälkiveto 1,08X ja lämpökäsittely 60°C:ssa. Saatu kalvo oli 33 μm paksu, sen WVTR-arvo oli 940.

Tässä esimerkissä käytetty suutinrako oli sama kuin kalvonäytteellä B. Näiden tietojen perusteella uskotaan, että näytteelle G tämän keksinnön mukaiseen käytäntöön vaadittava minimisuutinrako ylittää 1020 μm .

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä heterogeenisen membraanikalvon valmistamiseksi koostumuksesta, joka käsittää termoplastisen orientoituvan polymeerin ja jauhemaisen täyteaineen, mainitun termoplastisen polymeerin ollessa tunnettu siitä, että
- i) sillä on hydrofobinen pinta, minkä ilmaisee kontaktikulma mainitun pinnan ja vesitipan välillä, joka on vähintään noin 40°C,
 - ii) lasiutumislämpötila T_g , joka on alle noin 25°C,
 - iii) Vicat-pehmenemispiste, T_v , joka on yli noin 25°C,
 - iv) äärimmäinen venymä lämpötilassa, joka on välillä $T_g - T_v$, joka on vähintään 100 %, ja
 - v) joustomoduli 25°C:ssa, joka on alle noin 200 MPa, mainitun polymeerin ollessa valittu ryhmästä, johon kuuluvat:
 - a) vähintään yksi eteenin ja vähintään yhden muun monomeerin kopolymeeri, mainitun monomeerin ollessa valittu ryhmästä, johon kuuluvat tyydyttyneiden C_{1-4} -karboksyylihappojen, tyydyttymättömien C_{3-5} -mono- tai dikarboksyylihappojen, tällaisten mono- tai dikarboksyylihappojen suolojen ammonaikin ja/tai jaksollisen järjestelmän ryhmien I-IV kanssa, vinyyliesterit ja mainittujen mono- ja dikarboksyylihappojen C_{1-8} -alkyyliesterit;
 - b) vähintään yksi yleiskaavan E/X/Y mukainen terpolymeeri, jossa E on eteeni, X on butyyliakrylaatti tai vinyyliaseetaatti, ja Y on hiilimonoksidi tai rikkidioksidi, Y:n painosuuden (E+X+Y):stä ollessa noin alle 15 %;
 - c) vähintään yksi eteenin elastomeerisistä dipolymeereistä tai terpolymeereistä muiden 1-olefiinien ja 1,4-dieenien kanssa;
 - d) vähintään kahden a):sta, b):stä ja c):stä seokset; ja
 - e) vähintään yksi kopolyeetteriesteri;
- mainitun jauhemaisen täyteaineen ollessa konsentraatiossa noin 20-40 % perustuen koostumuksen tilavuuteen, mainitun

jauhemaisen täyteaineen ollessa kemiallisesti reagoimaton polymeerin kanssa ja dispergoituna siihen sulasekoituksella, ja sen ollessa t u n n e t t u siitä, että

- i) sillä on riittävän korkea pehmenemislämpötila, jotta
5 vältetään partikkelien hajoaminen alimmassa lämpötilassa, jossa polymeeri on riittävän juoksevaa, jotta sitä voidaan tyydyttävästi sulasekoittaa,
- ii) sen muotosuhde on alle noin 3,
- iii) sen keskimääräinen ekvivalentti pallon halkaisija on
10 noin 0,50 - 50 μm ,
- iv) sillä on korkeintaan vähäinen sähköstaattinen tai dipolivuorovaikutus polymeerin kanssa, ja
- v) sen pintajännityksellä on joko alimmassa lämpötilassa, jossa polymeeri on riittävän juoksevaa, jotta sitä voidaan
15 tyydyttävästi sulasekoittaa, arvo, joka on korkeintaan noin sama kuin polymeerillä, tai sitä on modifioitu adsorboimalla orgaanista yhdistettä, siten, että sillä on korkeintaan tällainen arvo, mainitun orgaanisen yhdisteen, mikäli sitä on käytetty, ollessa nestemäinen alimmassa
20 lämpötilassa, jossa polymeeri on riittävän juokseva, jotta sitä voidaan tyydyttävästi sulasekoittaa, ja mainittua orgaanista yhdistettä kyetään tässä lämpötilassa adsorboimaan täyteaineen pinnalle määrä, joka on vähintään noin $0,5 \times 10^{-5}$ moolia orgaanista yhdistettä neliömetriä täyte-
- 25 aineen pinnan alaa kohti, laskettuna täyteaineen keskimääräisestä ekvivalentti pallon halkaisijasta, ja sen ollessa läsnä määränä, joka on vähintään riittävä täyttämään pintajännitysvaatimuksen, mainitun orgaanisen yhdisteen ollessa t u n n e t t u siitä, että
- 30 i) sillä on korkeintaan vähäinen liukoisuus polymeeriin sulasekoituslämpötilassa,
- ii) se on kemiallisesti inerttiä polymeeriin nähden,
- iii) sen lukukeskimääräinen molekyylipaino on 100-10 000, ja
- 35 iv) sen pintajännityksellä on lämpötilassa, jossa orgaa-

ninen yhdiste on nestemäinen, arvo, joka on enintään sama kuin polymeerillä, mainitun menetelmän käsittäessä:

- i) mainitun koostumuksen ekstrudfoinnin läpi kalvosuuttimesta, jonka suutinrako on vähintään 250 μm , lämpötilassa, joka on mainitun polymeerin sulamislämpötilan yläpuolella, kalvomuotoisen ekstrudaatin muodostamiseksi;
 - ii) mainitun ekstrudaatin jäädyttämisen lämpötilaan, joka on mainitun polymeerin sulamislämpötilan alapuolella kalvon muodostamiseksi; ja
 - iii) mainitun kalvon venyttämisen lämpötilassa, joka on mainitun polymeerin Vicat-pehmenemislämpötilan alapuolella;
- valiten mainittu koostumus, suutinrako ja venytysolosuhteet siten, että muodostuu kalvo, jolla on huomattavan ei-huokoinen pinta ja huokoinen sisäosa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että suutinrako on vähintään 750 μm .

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että suutinrako on välillä 1000-2000 μm .

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ekstrudaattia venytetään sen ollessa muovattavassa tilassa vetosuhteella, joka on alle 40.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ekstrudaattia venytetään sen ollessa muovattavassa tilassa vetosuhteella, joka on välillä 2-20.

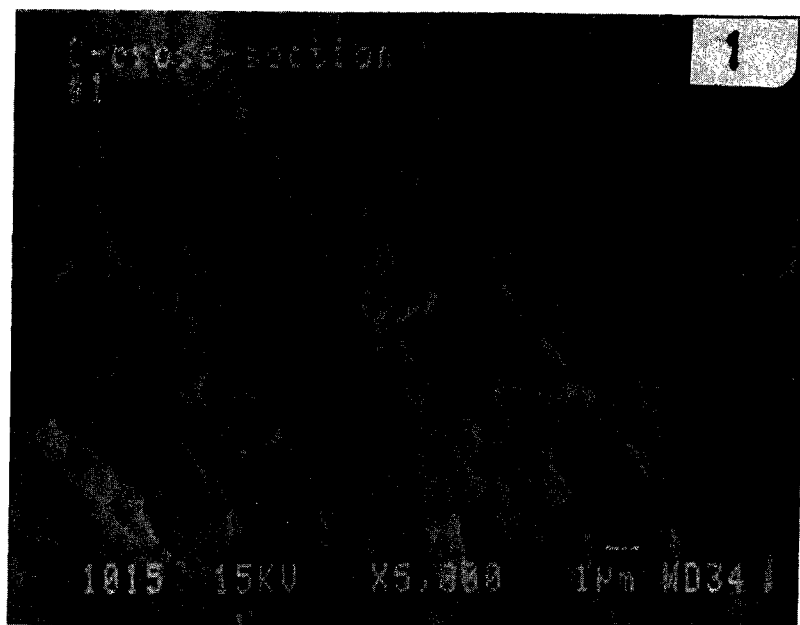
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheen iii) mukainen venytys on monoakksiaalista konesuunnassa venytyssuhteella 2-6.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polymeeri on eteeni/vinyyliasetaattikopolymeeri.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että suutinraon arvon mikrometreissä ja jauhemaisen täyteaineen keskimääräisen ekvivalentti pallon halkaisijan arvon mikrometreissä tulo on vähintään 3000.

- 5 9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suutinraon arvon mikrometreissä ja jauhemaisen täyteaineen keskimääräisen ekvivalentti pallon halkaisijan arvon mikrometreissä tulo on vähintään 4000.



Cross-section

1

1015 15KV X5,000 1Pm WD34



3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

1018 15KV X1,500 10mm WD37

1018 15KV X1,500 10mm WD37

1018 15KV X1,500 10mm WD37

