



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **93385** (13) **C2**
(51) **МПК** (2011.01)
C08J 9/12 (2006.01)
B29C 44/34
C08L 27/06 (2006.01)
C08K 5/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ТРУБИ З ПОЛІМЕРНОЇ МІКРОПІНИ (ВАРІАНТИ), ТРУБА З ПОЛІМЕРНОЇ МІКРОПІНИ, ГОЛОВКА ДЛЯ ЕКСТРУДЕРА ТА ЕКСТРУДЕР

1

(21) а200802851
(22) 28.07.2006
(24) 10.02.2011
(86) РСТ/ЕР2006/007629, 28.07.2006
(31) 05076816.7
(32) 05.08.2005
(33) ЕР
(46) 10.02.2011, Бюл.№ 3, 2011 р.
(72) ОВЕРЕЙНДЕР ХАНС, NL, СХЮРМАН ЙО-ХАНН, NL
(73) БАВІН Б.В., NL
(56) WO 00/31170 A, 02.06.2000
GB 652 413 A, 25.04.1951
WO 98/08667 A, 05.03.1998
(57) 1. Спосіб виготовлення труби з полімерної мікропіни, одержаної із спіненої полімерної композиції, в якому неспінену полімерну композицію, яка містить термопластичний полімерний матеріал і наповнювач, екструдують через екструзійну головку, використовуючи 0,01-0,04 масових частин спінюючого газу на 100 масових частин термопластичного полімерного матеріалу, де в той момент, як тиск в головці екструдера падає нижче десорбційного тиску спінюючого агента, неспінену композицію піддають впливу сили зсуву так, щоб густина спіненої полімерної композиції становила менше 80 % від густини неспіненої полімерної композиції, спінена полімерна композиція мала комірки піни із середнім діаметром менше 50 мкм, а ударна міцність Н50 труби з полімерної мікропіни, визначена при 0 °С, перевищувала 100 % і становила до 400 % від ударної міцності, яку вимагають стандарти європейських норм для труби з неспіненої полімерної композиції з такими самими розмірами.
2. Спосіб виготовлення труби з полімерної мікропіни, одержаної із спіненої полімерної композиції, в якому неспінену полімерну композицію, яка містить термопластичний полімерний матеріал і наповнювач, екструдують через екструзійну головку, використовуючи 0,01-0,04 масових частин спінюючого газу на 100 масових частин термопластичного полімерного матеріалу, де полімерну композицію перед її виходом з екструзійної головки піддають

2

відносному розтягненню в одиницю часу приблизно до 220/сек так, щоб густина спіненої полімерної композиції становила менше 80 % від густини неспіненої полімерної композиції, спінена полімерна композиція мала комірки піни із середнім діаметром менше 50 мкм, а ударна міцність Н50 труби з полімерної мікропіни, визначена при 0 °С, перевищувала 100 % і становила до 400 % від ударної міцності, яку вимагають стандарти європейських норм для труби з неспіненої полімерної композиції з такими самими розмірами.

3. Спосіб виготовлення труби з полімерної мікропіни, одержаної із спіненої полімерної композиції, в якому неспінену полімерну композицію, яка містить термопластичний полімерний матеріал і наповнювач, екструдують, використовуючи 0,01-0,04 масових частин спінюючого газу на 100 масових частин термопластичного полімерного матеріалу, так, щоб густина спіненої полімерної композиції становила менше 80 % від густини неспіненої полімерної композиції, спінена полімерна композиція мала комірки піни із середнім діаметром менше 50 мкм, а ударна міцність Н50 труби з полімерної мікропіни, визначена при 0 °С, перевищувала 100 % і становила до 400 % від ударної міцності, яку вимагають стандарти європейських норм для труби з неспіненої полімерної композиції з такими самими розмірами, де неспінену полімерну композицію стабілізують стабілізаторами на основі органічних сполук.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому спінюючий газ включає азот або хімічну сполуку, що виділяє при нагріванні азот.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, в якому екструзію здійснюють в екструдері, застосовуючи в кінці низхідного потоку шнеків один або декілька змішувальних елементів.

6. Спосіб за п. 5, в якому змішувальний(і) елемент(и) видає(ють)ся на довжину щонайменше чотирикратного діаметра циліндра екструдера.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, в якому термопластичний полімерний матеріал включає полімер, вибраний з групи, яка складається з поліетилену,

(13) **C2**

(11) **93385**

(19) **UA**

поліпропілену, полістиролу, акрилобутадієнстиролу і полівінілхлориду, переважно полівінілхлорид.

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, в якому кількість наповнювача становить від 5 до 40 масових частин наповнювача на 100 масових частин термопластичного полімерного матеріалу.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, в якому кількість стабілізатора на основі органічної сполуки знаходиться в діапазоні 2,0-4,0 масових частин на 100 масових частин термопластичного полімерного матеріалу.

10. Спосіб за будь-яким з попередніх пп. 1-9, в якому неспінена композиція додатково містить абсорбуючий агент, переважно вибраний з групи, яка складається з цеолітів, пористих силікатів, діатомової землі, перліту і гідроталькиту.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, в якому спосіб здійснюють як співекструзійний спосіб, в якому в головку екструдера подають потік здатної до спінування полімерної композиції і один або декілька потоків не здатної до спінування полімерної композиції для одержання труби з внутрішнім і/або зовнішнім неспіненим шаром.

12. Труба з полімерної мікропіни, одержаної із спіненої полімерної композиції, екструдованої із застосуванням спінуючого агента з неспіненої полімерної композиції, яка містить термопластичний полімерний матеріал і наповнювач, для якої густина спіненої полімерної композиції становить менше 80 % від густини неспіненої полімерної композиції, середній діаметр комірок піни у спіненій полімерній композиції становить менше 50 мкм та ударна міцність Н50 труби з полімерної мікропіни, виміряна при 0 °С, перевищує 100 % і становить до 400 % від ударної міцності відповідно до вимог стандартів європейських норм для труби з неспіненої полімерної композиції з такими самими розмірами, і де труба, наприклад, одержана способом за будь-яким з пп. 1-11.

13. Труба з полімерної мікропіни за п. 12, де труба може бути одержана екструзією, застосовуючи 0,01-0,04 масових частин спінуючого агента на 100 масових частин полімеру.

14. Труба з полімерної мікропіни за п. 12 або 13, де ударна міцність Н50 вищезгаданої труби становить від 100 до 300 % від ударної міцності відповідно до вимог європейських норм для труби з неспіненої полімерної композиції з такими самими розмірами.

15. Труба з полімерної мікропіни за будь-яким з пп. 12-14, де термопластичний полімерний матеріал включає полімер, вибраний з групи, яка включає поліетилен, поліпропілен, полістирол, акрилобутадієнстирол і полівінілхлорид, переважно полівінілхлорид.

16. Труба з полімерної мікропіни за будь-яким з пп. 12-15, де труба має зовнішній діаметр від 32 до 200 мм і товщину стінок від 3 до 6 мм.

17. Труба з полімерної мікропіни за будь-яким з пп. 12-16, де труба має зовнішній діаметр більше 110 мм.

18. Труба з полімерної мікропіни за будь-яким з пп. 12-17, де труба має внутрішній і/або зовнішній неспінений шар(и), кожний з яких має товщину менше 10 % від загальної товщини стінок труби.

19. Труба з полімерної мікропіни за будь-яким з пп. 12-18, для якої кількість наповнювача становить від 5 до 40 масових частин на 100 масових частин термопластичного полімерного матеріалу.

20. Труба з полімерної мікропіни за будь-яким з пп. 12-19, для якої густина спіненої полімерної композиції знаходиться в діапазоні приблизно 70 % від густини неспіненої полімерної композиції.

21. Труба з полімерної мікропіни за будь-яким з пп. 12-20, для якої неспінена полімерна композиція додатково містить стабілізатор на основі органічної сполуки в кількості 2,0-4,0 масових частин на 100 масових частин термопластичного полімерного матеріалу.

22. Труба з полімерної мікропіни за будь-яким з пп. 12-21, для якої неспінена полімерна композиція додатково містить абсорбуючий агент, вибраний з групи, яка складається з цеолітів, пористих силікатів, діатомової землі, перліту і гідроталькиту.

23. Головка (1) для екструдера, що має колоподібну формуючу щілину (2), через яку можна продавити в'язку полімерну композицію, яка містить розплавлений термопластичний полімерний матеріал, наповнювач і розчинений спінуючий газ, для одержання після охолодження розплаву екструдованої труби визначеної форми з полімерної мікропіни, канал (3) в головці екструдера (1), що веде до формуючої щілини (2) для видавлювання в'язкої полімерної композиції під час екструзії, має більшу ширину, ніж щілина (2), і звужений в напрямку щілини (2) згідно з кутом α , що становить від 10 до 180°, при цьому довжина щілини (2), виміряна в напрямку потоку (4) в'язкої полімерної композиції, яка виходить із щілини (2) при екструзії, є настільки малою, по суті, лінією, так що щілина має дуже гострий край.

24. Головка для екструдера (1) за п. 23, в якій ширина (d) щілини (2), виміряна перпендикулярно до напрямку потоку (4) в'язкої термопластичної композиції, яка виходить із щілини (2) при екструзії, є в 1,5-3,0 рази менше кінцевої товщини екструдованого виробу з мікропіни визначеної форми.

25. Екструдер, який включає в себе порожнистий циліндр, нагрівальний елемент, один або декілька шнеків, накопичувач для подачі до шнеків полімерної композиції, яку необхідно екструдувати, один або декілька отворів для введення газу і головку для екструдера (1), причому головка екструдера (1) являє собою головку екструдера (1) за п. 23 або 24.

Даний винахід, насамперед, стосується труби, виготовленої з полімерної мікропіни, одержаної із спіненої полімерної композиції, що екструдується із застосуванням спінуючого агента з неспіне-

ної полімерної композиції, яка включає в себе термопластичний полімерний матеріал, наповнювач і, необов'язково, модифікуючу домішку, що збільшує ударну міцність, або модифікатор в'язко-

сті. Труба, як зазначено вище, включає, щонайменше, термопластичний полімерний матеріал, наповнювач і, необов'язково, модифікуючу домішку, що збільшує ударну міцність, або модифікатор в'язкості. Проте, можуть бути присутніми і інші компоненти, такі як пігменти або барвники, пластифікатори, речовини-спінювачі у випадку, коли використовують хімічний агент, що спінює, та інші матеріали, які є звичайними в даній галузі техніки.

Взагалі вироби з полімерної мікропіни, що екструдуються, включаючи труби, відомі і їх одержують, екструдуючи полімерну композицію, яка включає в себе термопластичний полімерний матеріал, наповнювач і, необов'язково, модифікуючу домішку, що збільшує ударну міцність, або модифікатор в'язкості, через екструзійну головку, де спінюючий газ закачують в потік розплавленого полімеру, що тече в екструдер, для спінювання виробу при виході з головки екструдера. Ударна міцність таких виробів, самих по собі, є відносно низькою, як проілюстровано, наприклад, в книзі «Термопластичні піни» автора James L. Throne, Sherwood Technologies Incorporated, 1996, Sherwood Publishers Hinckley, Ohio, USA. Зокрема, в розділі 9 на стор. 466 на мал. 9.57 показаний графік, на якому відкладена по горизонтальній осі наведена густина представлена у вигляді функції відкладеної по вертикальній осі наведеної ударної міцності. Обидві осі змінюються від більш низьких значень до 1,0, тобто максимальні величини наведеної щільності і наведеної ударної міцності має неспінена полімерна композиція. З цього графіка очевидно, що введення газу в полімер для одержання спіненого виробу призводить до значного зменшення ударної міцності. Наприклад, зменшення щільності до 0,8 (тобто густина спіненого матеріалу становить 0,8 від щільності неспіненого матеріалу) призводить до зниження ударної міцності приблизно до 0,4. Відповідно, ударна міцність спіненого виробу помітно нижче ударної міцності такого самого, але неспіненого виробу.

Для виготовлення спінених труб з поліпшеною ударною міцністю звичайно такі спінені труби забезпечували суцільними поверхневими шарами з неспіненої полімерної композиції. Об'єднана товщина таких неспінених поверхневих шарів зовні і всередині, наприклад, труби становила звичайно більше 20% від загальної товщини стінок труби, що розглядається.

У науковому дослідженні, що призводить до висновків даного винаходу, автори несподівано виявили, що вирішення проблеми цього недоліку, пов'язаного з сильним зниженням ударної міцності в трубі з полімерної мікропіни, що екструдуються, можливе в тому вигляді, як сформульовано в п.1 формули винаходу.

Коротко, автори одержали мікропористий виріб, що екструдуються, зокрема, трубу, що має ударну міцність H50, яка значно вище, ніж ударна міцність, описана у вищезазначеній книзі автора James L. Throne. По суті, для спіненої полімерної композиції із щільністю менше 80% від щільності неспіненої полімерної композиції, ударна міцність H50 труби з мікропіни виявилася більше 100% і до 400% від ударної міцності, що вимагається стан-

дартами європейських норм для труб тих самих розмірів, виготовлених з такої самої, але неспіненої полімерної композиції. Стандарти, що застосовуються, визначають необхідну величину H50, а також спосіб її визначення. Діючі на сьогодні (тобто на момент подачі заявки) стандарти згадані в даному документі нижче.

Властивості труби із спіненої полімерної композиції, виготовленої згідно з винаходом, порівнюються з властивостями труби з неспіненої полімерної композиції з такими самими розмірами, причому суттєво, що обидві труби одержані в одних і тих самих умовах. Одні і ті самі умови означають тут однакову температуру розплаву, однаковий тиск розплаву та однакову швидкість екструзії; причому єдиною відмінністю є те, що при виготовленні неспіненого виробу введення спінюючого газу не здійснюють (або відсутнє утворення спінюючого газу з хімічного піноутворювача). Однак невеликі зміни в умовах екструзії є допустимими за умови, що склад композиції (за винятком вмісту піноутворювача) і розміри труб, які потрібно порівнювати, зберігають постійними.

У контексті даного докладного опису вираз «неспінена полімерна композиція» використовують для позначення полімерної композиції в неспіненому стані, іншими словами, полімерної композиції, яка не містить піноутворювач. «Спінена полімерна композиція» означає полімерну композицію у спіненому стані, іншими словами, полімерну композицію, яка містить також піноутворювач, що призводить до утворення комірок піни.

Трубу за винаходом можна виготовити за допомогою екструзії, використовуючи 0,01-0,1 вагової частини, переважно 0,01-0,04 вагової частини, піноутворювача на 100 вагових частин термопластичного полімерного матеріалу.

Більш переважно, щоб ударна міцність H50 труби з полімерної мікропіни, що екструдуються, за даним винаходом становила від 100 до 300% від величини ударної міцності, що вимагається стандартами європейських норм для труби з неспіненої полімерної композиції з тими самими розмірами.

У подальших розділах даного опису буде пояснено, які вимірювання були зроблені для досягнення описаного вище результату.

Результату, яким є виготовлення труби з мікропіни з поліпшеною ударною міцністю, не досягали спеціально за допомогою використання у вихідній полімерній композиції модифікуючої домішки, що збільшує ударну міцність, або модифікатора в'язкості. Модифікуюча домішка, що збільшує ударну міцність, або модифікатор в'язкості можуть бути присутніми, але навіть якщо їх не використовують, то досягається ефект поліпшення ударної міцності в порівнянні з неспіненою трубою.

Модифікуюча домішка, що збільшує ударну міцність, або модифікатор в'язкості можуть бути присутніми в композиції, з якої виробляють труби за винаходом. Якщо вони присутні, то їх кількість звичайно становить 2 вагові частини або менше, переважно менше 1 вагової частини, але найбільш переважно, коли 0 вагових частин модифікуючої домішки, що збільшує ударну міцність, або моди-

фікатора в'язкості присутні на 100 вагових частин полімеру. Звичайно, більш високі кількості модифікуючої домішки, що збільшує ударну міцність, або модифікатора в'язкості можуть бути присутніми для додаткового поліпшення ударної міцності труб. Однак однією з переваг даного винаходу є можливість обійтися без них, і, таким чином, зменшувати вартість труб, одержуючи, проте, труби з відмінними удароміцнісними властивостями.

Діапазон 0-2 вагові частини для модифікуючої домішки, що збільшує ударну міцність, або модифікатора в'язкості не є критичним. Використання в рамках даного винаходу кількостей вище 2 вагових частин, таких як 4 або 6 вагові частини, може призводити до одержання труб, що попадають в рамки п. 1 формули винаходу; тому діапазон 0-2 вагові частини для модифікуючої домішки, що збільшує ударну міцність, або модифікатора в'язкості потрібно розглядати як діапазон, що обмежує з практичної, але не з теоретичної точки зору.

Модифікуючу домішку, що збільшує ударну міцність/модифікатор в'язкості, якщо такі присутні, можна вибрати з числа полімерних модифікаторів, таких як LDPE (поліетилен низької щільності), ABS (акрилонітрил бутадієн стирол), MBS (метакрилонітрил бутадієн стирол), EVA (етилен вінілацетат), хлорований поліетилен, низькокристалічні співполімери поліпропілену (EG Adflex® 100 QF) і їм подібні або їх суміші.)

Частинки наповнювача, які діють як центри зародкотворення при піноутворенні, як правило, використовують в кількостях від 5 до 40 вагових частин на 100 частин полімеру, переважно від 5 до 20 вагових частин, а більш переважно від 15 до 20 вагових частин, на 100 частин полімеру. Придатні до використання наповнювачі включають слюду, каолін, тальк, графіт, тригідрат алюмінію, крейду (карбонат кальцію) та їм подібні.

У даному винаході використовують переважно крейду у вказаних вище кількостях в поєднанні з полівінілхлоридом; тальк являє собою переважний наповнювач для поліпропілену.

Конкретними прикладами наповнювачів є, наприклад, крейда, така як Omyalite 50®; розмір частинок приблизно 3 мкм, тальк, такий як Luzenac 1445 або 10 MOOS®; розміром частинок d50 10 мкм та 3,7 мкм, відповідно.

Розміри частинок наповнювачів, що використовуються, не є критичними. Оптимальним розміром частинок наповнювачів, з урахуванням розміру комірки, товщини стінок комірки та ударної міцності, є розмір приблизно 5 мікрметрів. Беручи до уваги пластинчасту структуру наповнювача, наповнювач, такий як тальк, є найменше переважним.

Як виявлено при удосконаленні винаходу, вміст наповнювача від 5 до 40 вагових частин знаходиться в робочому діапазоні. Це не означає, що труби з іншим вмістом наповнювача не будуть виявляти властивості, що заявляються. Позначений діапазон, таким чином, потрібно розглядати більше як робочий, а не як теоретичний діапазон, і не треба виключати величини за межами діапазону, що заявляється. По суті, вміст наповнювача до 50 або більше вагових частин на сто вагових час-

тин полімеру або менше 5 вагових частин можуть призводити до результатів, що заявляються. Вміст наповнювача, мабуть, не є критичним в контексті винаходу.

Трубу згідно з винаходом можна одержати при використанні 0,01-0,1 вагової частини, переважно 0,01-0,04 вагової частини, газоподібного агента, що спінює. Це досить невелика кількість газу, і в попередніх заявках заявника було виявлено, що кількість газу, яку потрібно використати для одержання мікропіни, повинна бути достатньою тільки для досягнення структури, в якій пухирці газу розташовані так, що утворюють щільно упаковану структуру. Для докладної інформації наведене посилання, наприклад, на патент заявника US2002096797.

Агент, що спінює, може являти собою агент, що спінює фізичним способом, такий як діоксид вуглецю, азот, повітря, кисень, інертні гази, вода та ізоалкани, такі як ізопентан, переважним агентом, що спінює, в цьому випадку є азот.

Звичайно, спінювання можна здійснювати також шляхом розкладання хімічного агента, при якому утвориться газ; прикладом такого хімічного агента є азодикарбонамід, при нагріванні якого виділяється азот.

У даному винаході трубу з полімерної мікропіни, що екструдуються, можна виготовити, використовуючи агент, що спінює фізичним способом, такий як азот; також можна використати хімічний агент, що спінює, такий як азодикарбонамід; в останньому випадку кількість хімічного спінювального агента повинна бути достатньою для одержання від 0,01 до 0,04 вагової частини спінюючого газу по відношенню до 100 вагових частин термопластичного полімерного матеріалу.

У трубі з полімерної мікропіни, що екструдуються, згідно з даним винаходом середній діаметр комірки піни у спіненої полімерній композиції становить менше 50 мкм. Ця величина є важливою, оскільки відповідно до досліду ударна міцність полімеру зростає при зменшенні середнього розміру комірок мікропіни. Переважно, коли середній розмір комірки становить менше 20 мкм, більш переважно менше 10 мкм.

Полімер, який використовують для виготовлення виробу з полімерної мікропіни, що екструдуються, може бути будь-яким термопластиком, вибраним, наприклад, з групи, яка складається з поліетилену, поліпропілену, полістиролу, ABS і полівінілхлориду; переважний полімер являє собою полівінілхлорид.

Можна одержати полівінілхлорид з різними властивостями; в даному винаході переважно використовують полівінілхлорид зі значенням величини K від 65 до 70, переважно зі значенням величини K, що дорівнює 67. Величина K являє собою звичайне позначення середньої молекулярної маси полівінілхлориду.

Труба з полімерної мікропіни, що екструдуються, має, переважно, зовнішній діаметр від 32 до 200 мм і товщину стінок від 3 до 6 мм, хоча можуть бути і інші діаметр і товщина стінок. Більш переважно, коли зовнішній діаметр становить більше 110 мм, більш переважно більше 160 мм.

Як зазначалося раніше, для задоволення визначених вимогам, таким як естетичні, труба може включати неспінені внутрішній і зовнішній шари, як пояснювалося раніше. Для цієї мети труба містить внутрішній і/або зовнішній шари, причому кожний має товщину стінок менше 10% від загальної товщини стінок труби. Переважно така труба має, зокрема, внутрішню стінку з товщиною менше 5% від загальної товщини стінок.

Густина спіненої полімерної композиції може являти собою будь-яку величину нижче 80% від щільності неспіненої полімерної композиції, для одношарових труб переважно, коли густина становить приблизно 70% від щільності неспіненої полімерної композиції. Для труб з неспіненими внутрішніми і/або зовнішніми шарами відносна густина піни може бути нижче, і становити 60% або навіть 50%.

Неспінена полімерна композиція може також включати в себе стабілізатори на основі органічних речовин, переважно в кількості 2,0-4,0 вагових частин, більш переважно 2,5-3,5 вагових частин, на 100 вагових частин термопластичного полімерного матеріалу. Такі стабілізатори особливо корисні при виготовленні труб великого діаметра, таких, як труби, що мають діаметр 110 мм і більше.

Неспінена полімерна композиція може також містити абсорбуючі агенти, які мають абсорбуючу здатність по відношенню до спінювального агента який використовується, зокрема, до генеруючої газ хімічної речовини, такої як азодикарбонамід, і завдяки якому одержують полімерну мікропіну з дрібними комірками. Не бажаючи прив'язуватися до якої-небудь теорії, вважають, що активність таких абсорбуючих агентів пов'язана із балансом між адсорбцією і десорбцією агента, що спінює. Агенти, що спінують фізичним способом, такі як азот і діоксид вуглецю, очевидно, вводять в екструдер дуже далеко по низхідному потоку і, таким чином, їх адсорбція менше, ніж адсорбція хімічних агентів, що спінують, які вводять на ранніх стадіях, так що вони вже включені у вихідну полімерну композицію. Застосування цих абсорбуючих агентів призводить до кращого розподілу спінювального агента в розплавленій композиції в екструдері, більш регулярному за часом спіненню після відновлення тиску розплаву і, таким чином, до утворення більш дрібних комірок в кінцевому продукті. Підходящі приклади таких абсорбуючих агентів включають в себе цеоліти, пористі силікати, діаматову землю, перліт і гідроталькіт. Спучений перліт, наприклад, дикаліт, маючи дуже відкриту, лускату структуру, є завдяки своїм властивостям, включаючи низьку густину, переважним прикладом. Хоча і не будучи особливо критичним, переважно, щоб розмір частинок таких абсорбуючих агентів становив величину порядку декількох мікрометрів, наприклад, 5 мікрометрів. Цей розмір звичайно не перевищує товщину стінок між сусідніми комірками піни, в іншому випадку, це негативно позначиться на ударній міцності. Згідно з винаходом абсорбуючі агенти звичайно не можуть замінити весь карбонат кальцію, особливо, при виробництві труб з мікропіни полівінілхлориду, оскільки в цьому випадку існує ризик того, що поверхня труби перегріється і

за відсутності карбонату кальцію зіпсується через те, що абсорбуючий агент поглине також зовнішню мастильну речовину, таку як поліетиленовий віск, що призведе до високого тертя і згодом займання.

Даний винахід також стосується способів виробництва труби з полімерної мікропіни, як обговорювалося вище, шляхом екструзії через головку. У варіанті здійснення, заявленому в п.12 формули винаходу, трубу з полімерної мікропіни екструдують з неспіненої полімерної композиції, що містить термопластичний полімерний матеріал, наповнювач і, необов'язково, модифікуючу домішку, що збільшує ударну міцність, або модифікатор в'язкості, з використанням спінювального агента через екструзійну головку, при якому в той момент тиск в головці падає нижче десорбційного тиску спінювального агента, неспінену композицію піддають впливу сили зсуву, так що густина спіненої полімерної композиції становить менше 80% від щільності неспіненої полімерної композиції, спінена полімерна композиція має середній діаметр комірок піни менше 50 мкм, і ударна міцність Н50 труби з полімерної мікропіни, виміряна при 0°C, перевищує 100% і становить до 400% від ударної міцності для труби з неспіненої полімерної композиції, що має такі самі розміри, як вимагають стандарти європейських норм. Було виявлено, що коли екструзійний тиск в екструзійній головці падає нижче десорбційного тиску спінюючого газу в розплаві, необхідно прикласти деяку силу зсуву. Внаслідок цього біля частинок наповнювача утворюється достатня кількість пустот і, в свою чергу, в результаті призводить до утворення достатньої кількості пухирців з відповідним малим розміром. При зниженні тиску по мірі прикладення недостатньої сили зсуву виникають дуже великі пухирці. Відповідно, прикладення сили зсуву не дозволяє зменшити далі розмір пухирців. Величина сили зсуву залежить від типу наповнювача, що діє як агент зародкотворення для пухирців, які повинні утворитися з газу, що спінює. Необхідної сили зсуву можна досягнути шляхом (високої) швидкості розтягнення.

Композиція у вищезгаданих способах відповідає, як представлено вище в даному документі, композиції для труб, яка включає інші переважні компоненти, що обговорювалися раніше.

В іншому варіанті здійснення способу згідно з винаходом, як заявлено в п.13 формули винаходу, до проходження полімерної композиції через щілину в екструзійній головці вищезгадану композицію піддають відносному розтягненню в одиницю часу приблизно до 220/сек, переважно до 80-120/сек, більш переважно приблизно до 100/сек. Не бажаючи прив'язуватися до якої-небудь теорії, вважають, що частинки наповнювача, присутні в каналі перед щілиною в головці, прямо перед виходом контактують одна з одною; відразу після виходу із щілини в головці екструдера відбувається розширення полімерної композиції, що дозволяє усунути контакти між частинками наповнювача. Пустоти між частинками наповнювача можуть бути заповнені газом за умови, що тиск в розплаві нижче тиску розчиненого газу. Необхідна швидкість розтягнення залежить, між іншим, від типу

наповнювача і/або абсорбуючого агента, що діє як зародкотворювач для пухирців, які повинні утворитися через дію спінювального агента і через в'язкість розплаву. Наприклад, у випадку дикаліту (спучений перліт) необхідна швидкість розтягнення становить 20-40/сек, при використанні крейди, такої як Petrovisc Extra-2® достатньою є швидкість розтягнення менше 100/сек, тоді як у випадку Omyalite 50H® швидкість розтягнення повинна знаходитися в діапазоні 100-200/сек. У випадку тальку для утворення підходящих пухирців необхідна швидкість лише 10-20/сек, однак ударна міцність, проте, залишає бажати кращого. Чим вище в'язкість розплаву, тим нижче може бути швидкість розтягнення.

Як загальне правило, при температурах екструзії, що використовуються, вміст азоту, що становить 1 ваговий %, відповідає тиску газу в розплаві рівному 100 бар. При використанні переважного максимального вмісту азоту 0,04 вагових % максимальний тиск газу в розплаві, тобто в циліндрі екструдера, буде становити 4 бар. Тиск розплаву в циліндрі в цьому випадку повинен завжди перевищувати 4 бар. Тиск розплаву низхідного потоку екструзійної головки падає нижче 4 бар, призводячи до утворення спіненої структури.

Виявилось, що згадане вище використання деякого відносного розтягнення в одиницю часу приблизно до 200/сек є надзвичайно важливим для удароміцнісних характеристик кінцевого продукту. Конструкційні властивості головки екструдера, які дозволяють досягати значень відносного розтягнення в одиницю часу приблизно до 200/сек, будуть описані пізніше в зв'язку з обговоренням конструкції головки екструдера. Швидкість розтягнення розраховують за формулою:

$$d\varepsilon/dt = V/A^2 \, dA/dx,$$

де V являє собою об'єм потоку (м³/сек),

A являє собою площу поперечного перерізу каналу головки екструдера (м²),

x являє собою положення каналу головки екструдера в подовжньому напрямку.

Як було згадано вище, переважно використовують від 0,01 до 0,04% (ваг.) азоту; звичайно, азот, може також утворюватися з хімічної сполуки, яка виділяє азот при нагріванні. Кількість агента, що спінює хімічним способом, подібним до азодикарбонамідів, визначають так, щоб вона відповідала кількості азоту, що знаходиться в діапазоні від 0,01 до 0,04 вагового %. Під час екструзії доцільно, коли шнек(и) екструдера забезпечений(і) змішувальним елементом в кінці низхідного потоку, переважно поширюючись на довжину рівну, щонайменше, чотирикратному внутрішньому діаметру циліндра екструдера.

Для досягнення найкращих результатів температуру маси спіненого полімеру після виходу з екструзійної головки зберігають настільки низькою, наскільки це можливе, для збільшення в'язкості розплаву з метою запобігання коалесценції пухирців газу. Це буде проілюстроване пізніше при обговоренні головки екструдера, що використовується згідно з даним винаходом.

У ще одному іншому способі виробництва труб з полімерної мікропіни за допомогою екструзії згід-

но з винаходом, як заявлено в п.14 формули винаходу, зокрема, з полівінілхлориду, неспінену полімерну композицію стабілізують стабілізаторами на основі органічних сполук замість будь-якого з традиційних типів стабілізаторів на основі важких металів, таких як стабілізаторів на основі свинцю.

Переважно, коли вміст стабілізатора знаходиться в діапазоні 2,0-4,0 вагових частин, більш переважно 2,5-3,5 вагових частин, на 100 вагових частин термопластичного полімерного матеріалу.

Було виявлено, що у випадку труби з полівінілхлориду діаметра 110 мм із загальною товщиною стінок приблизно 3,5 мм і з внутрішнім і зовнішнім неспіненими шарами товщини приблизно 0,3 мм використання рецептури з 3,3 частинами на сто стабілізатора на основі органічних сполук типу Naftosave GRX 1630 (що поставляється фірмою Chemson), 20 частин наповнювача (Omyalite H50) і 0,04 частини азоту для центрального шару і стандартної неспіненої рецептури на основі свинцю для внутрішнього і зовнішнього шару призводило до утворення комірок піни зі середнім розміром 25-50 мкм, а величина ударної міцності H50 становила 100 Нм, тоді як у випадку стабілізованого свинцем центрального шару середній розмір комірок піни становив 100-200 мкм, а величина ударної міцності становила лише 10 Нм, причому все інше зберігалось однаковим для обох труб. Перевага способу, в якому використовують стабілізатори на основі органічних сполук, над способом, який описаний вище, полягає в більш легкому виготовленні труб більшого розміру з діаметром більше 110 мм, переважно більше 160 мм, такими як труби діаметром більше 200 мм, оскільки дуже важко досягти необхідної швидкості розтягнення в головці екструдера для труб з великим діаметром.

Даний винахід також стосується головки для екструдера з формуючою щілиною, через яку можна продавити в'язку полімерну композицію, що включає в себе розплавлений термопластичний полімерний матеріал, наповнювач, необов'язково, модифікуючу домішку, що поліпшує ударну міцність, і розчинений спінюючий газ для одержання після охолодження розплаву екструдовану трубу з полімерної мікропіни визначеної форми, яку характеризують аспектами, наведеними в частині, що стосується характеристик, в п.30 формули винаходу.

У згаданому вище описі способу одержання екструдованої труби з полімерної мікропіни згідно з даним винаходом, задавали високе значення розтягнення полімерної композиції перед її виходом з екструзійної головки до величини відносного розтягнення в одиницю часу приблизно до 220/сек.

У випадку головки екструдера, що використовується згідно з даним винаходом, цього можна досягнути за допомогою каналу, що знаходиться перед щілиною в екструзійній головці, через яку виходить полімерна композиція, ширина якого більше ширини щілини самої по собі і який далі звузиться в напрямку щілини по куту, що становить від 10 до 180°, переважно від 10 до 90°. У той самий час довжина щілини, що вимірюється у напрямку потоку в'язкої полімерної композиції, яка виходить із щілини при екструзії, є настільки ма-

лою, наскільки це можливе, у випадку екструзії труб малого діаметра переважно нульовою, по суті.

Автори виявили, що, конструюючи головку екструдера таким способом, що канал, який веде до щілини, є досить широким, за допомогою чого одержують стрибкоподібний перехід від каналу, що знаходиться перед щілиною і щілиною самою по собі, можна досягнути дуже однорідного розміру пухирців газу при їх малому розмірі (тобто, наприклад, менше 50 мкм), тоді як, в той самий час, ударна міцність труби перевищує 100% і становить до 400% від ударної міцності труби, що має такі самі розміри і виготовлена з основного матеріалу, який знаходиться в неспіненому стані, як вимагають стандарти європейських норм.

У принципі, звуження можна здійснювати за будь-яким кутом, що становить від 10 до 180°, переважно від 10 до 90°. Використовуючи таку особливість головки екструдера, пов'язану із звужуючим ефектом, досягають високого прискорення потоку в'язкого полімеру, що супроводжується значними силами стиснення, що призводять при розширенні після виходу із щілини головки екструдера до утворення мікропіни з однорідними, дуже маленькими пухирцями газу і, як пояснено в даному документі вище, до одержання продукту з бажаними удароміцнісними властивостями. Внаслідок цього звужуючого ефекту, головка екструдера має щілину, довжина якої в напрямку потоку полімерної композиції є настільки малою, наскільки це можливе, а переважно нульовою, по суті. Як буде пояснено пізніше на кресленні, довжина щілини в напрямку потоку є, в принципі, граничною, тобто, по суті, нульовою.

В одному варіанті здійснення головка екструдера згідно з даним винаходом має щілину з дуже гострим краєм у вигляді лінії.

У головці екструдера згідно з даним винаходом ширина щілини, що вимірюється перпендикулярно напрямку потоку в'язкої термопластичної композиції, у від 1,5 до 3 разів менше, переважно приблизно в 2 рази менше, кінцевої товщини екструдованої труби з мікропіни визначеної форми.

Для ілюстрації співвідношення між кутом головки екструдера і температурою розплаву було показано, що при екструзії труби із зовнішнім діаметром 119 мм і товщиною стінок 3,0-3,5 мм з температурою розплаву 198°C для одержання якостей піни згідно з даним винаходом був потрібен кут головки екструдера 34°. При зниженні температури розплаву до 190°C був достатній кут головки екструдера 15°.

У довершенні всього, даний винахід стосується екструдера, як заявлено у вступній частині п.25 формули винаходу, який відрізняється тим, що головка екструдера, яка використовується, являє собою головку згідно з даним винаходом, як описано в даному документі раніше. Зокрема, в екструдері головка має кругоподібну щілину для одержання труби.

Даний винахід в даній роботі буде описаний з використанням креслення, в якому:

Фіг. 1 являє собою поперечний переріз частини головки екструдера, що показує щілину в голо-

вці, перед якою знаходиться канал, що звужується в напрямку потоку полімерної композиції.

На Фіг. 1 відповідна частина головки екструдера вказана позиційним позначенням 1; існує щілина з позиційним позначенням 2, що має ширину d.

Канал, по якому протікає полімер, позначений цифрою 3, а напрямок потоку полімеру вказаний цифрою 4. Видно, що канал 3 звужується в напрямку щілини 2 згідно з кутом α , який, по суті, становить від 10 до 180°, переважно від 10 до 90°.

Ширина щілини d у від 1,5 до 3 разів менше, переважно приблизно в 2 рази менше, кінцевої товщини труби з полімерної мікропіни, що екструдується, визначеної форми.

Перехід від каналу 3 до щілини 2 не обов'язково повинен бути симетричним за формою, як показано на Фіг. Кути з будь-якої сторони можуть відрізнятись від величини $\alpha/2$.

Винахід в даному документі буде додатково пояснений деякими прикладами, величини H50 та TIR 10% підпорядковуються деяким стандартам, як зазначено в даному документі нижче:

- EN1453-1:2000 стосується труб з полівінілхлориду зі структурованими стінками для застосувань, пов'язаних з використанням труб всередині приміщень. Цей стандарт також діє у випадку спієних труб з масивними внутрішнім і зовнішнім шарами; на практиці кожний з шарів становить, щонайменше, 10% від загальної товщини стінок для досягнення достатньої ударної міцності.

- pr EN13476-1:2000 стосується того самого, але для застосувань, пов'язаних з використанням труб поза приміщеннями.

- EN1329-1:1999 стосується щільностінних труб з полівінілхлориду для застосувань, пов'язаних з використанням труб всередині приміщень.

- EN1329-1:1999 стосується щільностінних труб з полівінілхлориду для застосувань, пов'язаних з використанням труб всередині приміщень.

Описані вище стандарти дають значення для декількох типів труб з полівінілхлориду; в документах, що стосуються стандартів, існують посилання на інші документи, в яких надані детальні описи з проведення вимірювань для визначення величин H50 та TIR 10%, описаних в даному документі. Спосіб, що використовується для визначення величин ударної міцності спієних труб згідно з даним винаходом, дотримується методики, встановленої в згаданих вище публікаціях, що стосуються стандартів.

Приклад 1

Труби з діаметром 110 або 50 мм одержували, використовуючи такі умови: Полівінілхлорид: Значення величини K дорівнює 67

Стабілізуюча система: стандартна на основі свинцю для не напірних труб

Модифікуюча домішка, що збільшує ударну міцність: відсутня

Наповнювач: 18 вагових частин крейди Omalyte 50H® на сто частин полівінілхлориду, середній розмір 3 мкм

Газ, що спієнює: азот, 0,04% (ваг./ваг.)

Температура розплаву: 201° (Ø 110 мм) або 200° (Ø 50 мм)

Тиск розплаву: 158 або 90 бар прямо перед головкою екструдера

Ширина щілини в головці екструдера: 1,4 або 1,05 мм

Кут α в головці екструдера: 84° або 25°

Товщина стінок: 3,0-3,5 або 3,0-3,3 мм

Довжина щілини: по суті, нульова (являє собою лінію)

Середній діаметр пухирців: 30 або 44 мкм

Відносна густина: 0,7 або 0,7

Одержали такі значення:

	Щільна стінка згідно із стандартом		Спінена трубка згідно з даним винаходом	Класична спінена трубка, виготовлена не за даним винаходом
Діаметр (мм)	TIR 10% (кг/мм)	H50 (кг/м)	H50 (кг/м)	H50 (кг/м)
50	0,5	2,0	6,0	0,3
110	1,6	4,0	11,0	1,5

З цих експериментів очевидно, що труба з мікропіни згідно з даним винаходом має значенням H50, яке у від 2,75 до 3 разів вище значення H50 згідно із стандартом для щільностінної труби з полівінілхлориду з такими самими розмірами, що одержується з такого самого основного матеріалу і за таких самих умов екструзії.

Труба з мікропіни, що одержується згідно з даним винаходом, не має щільних внутрішньої і зовнішньої стінок; трубу повністю виготовляють з мікропіни. Якби внутрішня і зовнішня стінки були б виготовлені із щільного неспіненого матеріалу, значення H50 додатково збільшувалося б ще.

З результатів, наведених в цій таблиці, очевидно, що спінені труби, що одержуються не відповідно до даного винаходу, мають значення ударної міцності H50 набагато менше мінімальних значень, що вимагають стандарти європейських норм для труб таких самих розмірів і виготовлених з такого самого основного матеріалу.

Приклад 2

Трубу з мікропіни полівінілхлориду (діаметр 50 мм, товщина стінок 3,0 мм) виготовляли з композиції, яка включає в себе полівінілхлорид, аналогічний такому з прикладу 1, і 18% (ваг.) крейди типу Omyalite 50H®, використовуючи газоподібний азот як агент, що спінює. Швидкість розтягнення встановлювали рівною 52/сек. Одержана таким способом труба мала комірки діаметра 50-100 мікрометрів та ударною міцністю 8 Нм.

Використовуючи таку саму композицію та аналогічні умови екструзії, за винятком швидкості розтягнення, що становить 216/сек, виготовляли додаткову трубу з мікропіни полівінілхлориду. Діаметр комірок становив 10-30 мікрометрів, а ударна міцність була рівна 64 Нм.

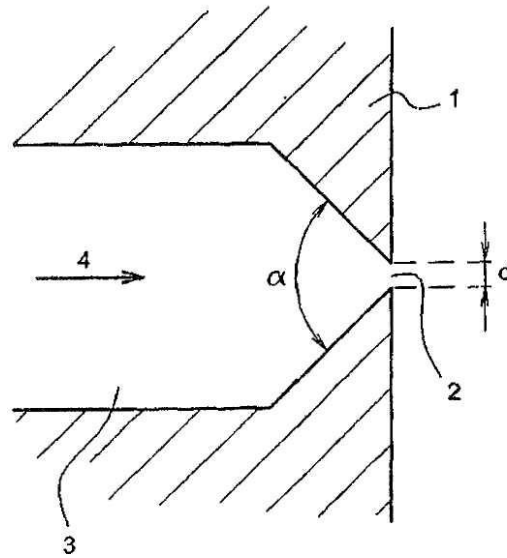
З цього прикладу очевидно, що швидкість розтягнення впливає великим чином на розмір комірок та ударну міцність.

Приклад 3

Мультишарову трубу з мікропіни полівінілхлориду (діаметр 110 мм; товщина стінок 3,0 мм) виготовляли, використовуючи склад на основі свинцю і швидкість розтягнення 0/сек. Труба мала розмір комірок 150-300 мікрометрів. Ударна міцність становила 10 Нм.

Також виготовляли мультишарову трубу з мікропіни полівінілхлориду з такими самими розмірами, використовуючи склад на основі полівінілхлориду, в якому замість стабілізатора на основі свинцю був присутнім стабілізатор на основі органічної сполуки (Chemson Naftosave GRX 1630®). Швидкість розтягнення становила 0/сек. Розмір комірок в одержаній таким способом трубі становив 20-50 мікрометрів. Ударна міцність становила 96 Нм.

Цей приклад показує, що можна виготовити мультишарову трубу з мікропіни з достатньою ударною міцністю, де стабілізатор на основі свинцю заміщений стабілізатором на основі органічної сполуки.



Фіг. 1