

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



URZĄD  
PATENTOWY  
RP

# OPIS PATENTOWY

# 155 701

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 88 10 07 /P. 275160/

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 89 07 10

Opis patentowy opublikowano: 1992 09 30

Int. Cl.<sup>5</sup> B29D 23/22  
C08L 27/06  
C08J 3/12

CZYTELNIA  
OGÓLNA

Twórcy wynalazku: Norbert Bywalec, Krzysztof Bortel, Paweł Szewczyk,  
Elżbieta Malina, Hieronim Leśniewski,  
Władysław Michalski

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Tworzyw i Farb, Gliwice /Polska/,  
Zakłady Tworzyw Sztucznych "KRYWAŁD-ERG",  
Knurów /Polska/

## SPOSÓB WYTWARZANIA RUR Z POLI/CHLORKU WINYLU/ O DOPUSZCZALNYM NAPRĘŻENIU NIE MNIEJSZYM NIŻ 12,5 MPa

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rur z poli/chlorku winylu/ o dopuszczalnym naprężeniu nie mniejszym niż 12,5 MPa, stosowanych zwłaszcza do transportu wody pitnej pod ciśnieniem 1 MPa.

W celu podwyższenia własności wytrzymałościowych tworzywa przeznaczonego do produkcji rur stosuje się poli/chlorek winylu/ o dużej średniej masie cząsteczkowej, a także ogranicza się w mieszankach poli/chlorku winylu/ ilość środków smarnych. Przetwórstwo polimerów o wysokich masach cząsteczkowych wymaga stosowania modyfikatorów pozwalających na prowadzenie procesu wytłaczania w takich warunkach /odpowiednia temperatura i ciśnienie/, w których nie będzie zachodził rozkład termiczny tworzywa oraz nie wystąpią nadmierne obciążenia napędów wytłaczarek. Zarówno literatura techniczna jak i patentowa przedstawia różne typy modyfikatorów ułatwiających przetwórstwo poli/chlorku winylu/. Należą do nich między innymi żywice poliakrylowe i polimetakrylowe, kopolimery octanu winylu z chlorkiem winylu, kopolimery etylenu z octanem winylu, kopolimery metakrylanu metylu, butadienu styrenu i akrylonitrylu lub oligomery takie jak poli  $\alpha$ -metylostyren.

Z opisu patentowego CSRS nr 204 243 znany jest sposób wytwarzania rur o dopuszczalnym naprężeniu obwodowym powyżej 12,5 MPa z suspensyjnego lub blokowego poli/chlorku winylu/ o stałej K powyżej 70 i wielkości ziaren mieszczących się w granicach od 0,250 mm do 0,063 mm z którego przygotowuje się mieszanki z dodatkiem środków pomocniczych w mieszalniku fluidalnym w temperaturze do 403 K. Wytłaczanie rur odbywa się za pomocą wytłaczarek dwuślimakowych z odgazowaniem, przy temperaturze głowicy formującej profil rurowy powyżej 463 K. Stwierdzono, że sposób ten ma wiele wad. Występowanie wysokich ciśnień, powyżej 20 MPa w czasie wytłaczania rur jest przyczyną większego zużycia energii elektrycznej, wymaga stosowania wytłaczarek o wzmocnionych układach napędowych. W układzie plastyfikującym wytłaczarki zachodzi często proces degradacji polimeru.

Znany sposób produkcji rur z poli/chloroku winylu/ o naprężeniu obwodowym powyżej 12,5 MPa polega na modyfikacji suchej mieszanki poli/chloro winylowej/ z polimeru o stałej K 66-70 z dodatkami m. in. od 0-4 części wagowych kopolimeru chloroku winylu z octanem winylu o stałej K powyżej 60, od 0-2 części wagowych żywicy epoksydowej oraz od 0-2 części wagowych chlorowanej parafiny i wytłaczanie jej w ten sposób, aby ciśnienie uplastycznionej mieszanki w kanale wlotowym utrzymywało się w granicach 18-20 MPa nie przekraczając temperatury 475 K na wylocie głowicy.

Znany jest także sposób produkcji rur z poli/chloroku winylu/ o naprężeniu obwodowym powyżej 12,5 MPa polegający na modyfikacji poli/chloroku winylu/ o stałych K od 64-65 kopolimerem chloroku winylu z octanem winylu o stałej K powyżej 50 zawierającym 15% wagowych octanu winylu. /Patent RP 151 005/.

Wadą dwóch ostatnich sposobów wytwarzania rur jest fakt stosowania dużej liczby dodatków wchodzących w skład mieszanek polichlorowinyloowych. Stosowanie w ich składzie żywicy epoksydowej powoduje postoje mieszalników związane z koniecznością ich okresowego czyszczenia, gdyż tego typu mieszanka ma tendencje do oblepiania ścian mieszalników oraz elementów mieszających.

Do znanych należą także sposoby modyfikacji nieplastyfikowanych mieszanek do wytłaczania rur typu 125 z poli/chloroku winylu/ o dużych masach cząsteczkowych dodatkami żywic poliakrylanowych lub polimetakrylanowych mające na celu poprawę właściwości reologicznych mieszanek co umożliwia wytwarzanie rur typu 125 za pomocą standardowych urządzeń do produkcji rur typu 100. W związku z tym, że powyższe dodatki modyfikujące są bardzo drogie, ich zastosowanie znacznie obniża korzyści wynikające ze zmniejszenia grubości ścianek rur typu 125.

W trakcie prowadzonych prac nad modyfikacją nieplastyfikowanych mieszanek polichlorowinyloowych zawierających suspensyjne poli/chlorki winylu/ o stałej K w zakresie 64-70 okazało się, że dodatek do mieszanki pewnych ilości suspensyjnego poli/chloroku winylu/ o stałej K 58 powoduje istotną zmianę właściwości przetwórczych.

Sposób wytwarzania rur z poli/chloroku winylu/ o dopuszczalnym naprężeniu obwodowym nie mniejszym niż 12,5 MPa polega na sporządzeniu suchej mieszanki zawierającej 95-99 części wagowych suspensyjnego poli/chloroku winylu/ o wartości stałej K Fikentschera w zakresie 64-70 odpowiadającej średnio wagowym masom cząsteczkowym  $\bar{M}_w$  z zakresu 155000-185000 oraz typowe dodatki stosowane w jego przetwórstwie takie jak stabilizatory, środki smarne, wypełniacze i pigmenty z zastosowaniem 5-1 części wagowej suspensyjnego poli/chloroku winylu/ o stałej K 58 odpowiadającej  $\bar{M}_w$  z zakresu 110000-115000 jako dodatku modyfikującego lepkość i płynięcie stopionej mieszanki, uplastycznieniu jej i wytłoczeniu profili rurowych na termostatowanych urządzeniach wieloślismkowych z głowicami formującymi.

Dodatek do mieszanki polimerowej modyfikatora w postaci poli/chloroku winylu/ o małej masie cząsteczkowej odpowiadającej stałej K 58 wpływa na obniżenie lepkości stopu oraz poprawę stopnia jego zżelowania, co w konsekwencji prowadzi do znacznej poprawy właściwości przetwórczych oraz wytrzymałościowych rur. Pozwala to na obniżenie temperatur, ciśnień i obciążeń mechanicznych w trakcie prowadzonego procesu, umożliwiając stosowanie standardowych linii do wytłaczania rur ciśnieniowych. Stosowanie jako modyfikatora poli/chloroku winylu/ o stałej K 58 pozwala na wytłaczanie rur o dopuszczalnym naprężeniu obwodowym nie mniejszym niż 12,5 MPa przy zachowaniu ciśnienia do 20 MPa oraz temperatury do 478 K na ustniku głowicy. Prowadzenie procesu w tych warunkach gwarantuje uzyskanie rur ciśnieniowych o wysokich parametrach wytrzymałościowych. Wywiera również korzystny wpływ na przebieg procesu, nie powoduje bowiem przerw wynikających z degradacji tworzywa oraz przeciążeń mechanizmów wytłaczarek.

Rury o pocienionych ściankach wytwarzane sposobem według wynalazku spełniają wymagania 50-letniej eksploatacji w temperaturze 213 K przy ciśnieniu 1 MPa, zaś ich masa jest o około 18% mniejsza od masy rur typu 100, z czego wynikają znaczne oszczędności materiałowe.

Poniższe przykłady objaśniają bliżej sposób wytwarzania rur według wynalazku.

**P r z y k ł a d I.** W mieszalniku fluidyzacyjnym dwustopniowym przygotowuje się mieszkankę składającą się z 99,0 części wagowych suspensyjnego poli/chlorku winylu/ o stałej K 67 /i odpowiadającej  $\bar{M}_w = 160000$ / i nazwie Polanwil 967; 1 części wagowej suspensyjnego poli/chlorku winylu/ o stałej K 58 / $\bar{M}_w = 112000$ / o nazwie Polanwil S58; 1,0 części wagowej trójzasadowego siarczanu ołowiawego o nazwie stabilizator BS-53; 0,5 części wagowych dwuzasadowego stearynianu ołowiawego o nazwie stabilizator 5004; 0,2 części wagowych obojętnego stearynianu ołowiawego o nazwie stabilizator 5002G; 0,3 części wagowych stearynianu wapnia; 0,3 części wagowych stearyny; 0,2 części wagowych wosku parafinowego; 1,0 części wagowej węglanu wapnia oraz 0,01 części wagowej sadzy. Całość wsadu miesza się do samoczynnego osiągnięcia temperatury 403 K, a następnie schładza do temperatury 313 K. Mieszkankę przetwarza się za pomocą wylączarki dwuślimakowej z termostatowanym układem uplastycznienia i głowicą dla rur o średnicy zewnętrznej  $\varnothing$  160 mm i grubości ścianki 6,2 mm, utrzymując następujące temperatury stref układu plastyfikującego poczynając od lejki zasypowego do głowicy: 493 K, 488 K, 448 K, 425 K, zaś w głowicy 448 K, 448 K, 443 K, 463 K i 456 K na jej wylocie, temperaturę rdzenia głowicy utrzymywano na poziomie 448 K natomiast temperaturę kalibratora około 290 K, ciśnienie uplastyczonej masy w kanale wlotowym głowicy utrzymywało się w granicach 17,5-18,5 MPa, polimerowy stop odgazowywano próżniowo w cylindrze wylączarki. Wylączana rura po skalibrowaniu i zakielichowaniu wytrzymuje naprężenie 48 MPa w temperaturze 293 K przez okres powyżej 2 godzin, naprężenie 23 MPa przez okres powyżej 5 godzin w temperaturze 333 K oraz naprężenie 12,5 MPa przez okres powyżej 1500 godzin w temperaturze 333 K. Uzyskane wyniki są zgodne z normą ISO i kwalifikują rurę do eksploatacji przez około 50 lat przy ciśnieniu 1 MPa w temperaturze poniżej 293 K.

**P r z y k ł a d II.** W mieszalniku dwustopniowym fluidyzacyjnym miesza się do osiągnięcia temperatury 403 K: 95,0 części wagowych suspensyjnego poli/chlorku winylu/ o stałej K 70 /i odpowiadającej średnio wagowej masie cząsteczkowej  $\bar{M}_w = 180000$ / o nazwie Polanwil S70 i 5,0 części wagowych suspensyjnego poli/chlorku winylu/ o stałej K 58 / $\bar{M}_w = 115000$ / o nazwie Polanwil S58 z 1,1 części wagowych trójzasadowego siarczanu ołowiawego o nazwie stabilizator BS-53; 0,5 częściami wagowymi dwuzasadowego stearynianu ołowiawego o nazwie stabilizator 5004; 0,4 częściami wagowymi stearynianu wapnia; 0,2 częściami wagowymi obojętnego stearynianu ołowiawego o nazwie stabilizator 5002G; 0,3 częściami wagowymi stearyny; 0,2 częściami wagowymi wosku parafinowego; 1 częścią wagową węglanu wapnia i 0,01 części wagowych sadzy. Po wymieszaniu na gorąco mieszkankę schładza się do temperatury 313 K, a następnie przetwarza za pomocą wylączarki dwuślimakowej z termostatowym układem uplastycznienia i rdzeniem głowicy dla rury o średnicy zewnętrznej  $\varnothing$  110 mm i grubości ścianki 4,2 mm, utrzymując temperaturę stref układu plastyfikującego od lejki zasypowego do głowicy odpowiednio 488 K, 468 K, 453 K i 428 K, zaś w głowicy od wlotu do wylotu 423 K, 433 K, 443 K, 453 K i 458 K, a w kalibratorze 288-290 K, ciśnienie masy stopionego tworzywa w kanale wlotowym głowicy utrzymywało się w granicach 18,5-19,0 MPa. Wylączany stop polimerowy odgazowywano próżniowo w cylindrze wylączarki.

Wyprodukowana skalibrowana i zakielichowana rura wytrzymywała naprężenie obwodowe 46 MPa w temperaturze 293 K przez okres powyżej 2 godzin, naprężenie 23 MPa w temperaturze 333 K okres powyżej 3 godzin oraz naprężenie 12,5 MPa w temperaturze 333 K przez okres powyżej 1500 godzin. Uzyskane wyniki są zgodne z normą ISO i kwalifikują rurę do eksploatacji przy ciśnieniu 1 MPa przez około 50 lat w temperaturze poniżej 293 K.

**P r z y k ł a d III.** W mieszalniku fluidyzacyjnym jak w przykładach 1 i 2 przygotowuje się mieszkankę o składzie: 97,0 części wagowych poli/chlorku winylu/ suspensyjnego o stałej K 70 /i odpowiadającej średnio wagowej masie cząsteczkowej  $\bar{M}_w = 172000$ / o nazwie Polanwil S70 i 3,0 części wagowych poli/chlorku winylu/ suspensyjnego o stałej K 58 / $\bar{M}_w = 112000$ / o nazwie Polanwil S58 jako dodatku modyfikującego lepkość i płynięcie stopu z 1,0 częścią wagową trójzasadowego siarczanu ołowiawego o nazwie stabilizator

BS53; 0,5 części wagowych dwuzasadowego stearynianu ołowianego o nazwie stabilizator 5004; 0,2 części wagowych obojętnego stearynianu ołowianego o nazwie stabilizator 5002G; 0,4 części wagowych stearynianu wapnia; 0,3 części wagowych stearyny; 0,2 części wagowych wosku parafinowego; 1,0 części wagowej węglanu wapnia oraz 0,01 części wagowej sadzy. Mieszanekę schładza się do temperatury 313 K, a następnie przetwarza się za pomocą wyciśkarki kaskadowej czteroślindakowej z próżniowym odgazowaniem pomiędzy dwoma stopniami kaskady wyciskając rurę o średnicy zewnętrznej 315 mm x 12,1 mm. Temperatury poszczególnych stref począwszy od strefy zasiania do strefy dozowania na pierwszym stopniu kaskady były następujące: 459 K, 456 K, 453 K i 468 K, zaś na drugim stopniu 419 K, 382 K, 382 K i 433 K oraz na głowicy począwszy od wlotu do ustnika wynosiły odpowiednio: 435 K, 438 K, 462 K, 451 K, 463 K, 467 K, 466 K i 466 K. Ciśnienie w kanale wlotowym do głowicy wynosiła 17,5 MPa.

Wyciskana rura po wykalibrowaniu i zakielichowaniu wytrzymuje naprężenie obwodowe 48 MPa w temperaturze 293 K przez okres powyżej 1,5 godzin, naprężenia 23 MPa w temperaturze 333 K przez okres powyżej 4,0 godzin oraz naprężenia 12,5 MPa w temperaturze 333 K przez okres powyżej 1500 godzin. Uzyskane wyniki wykazują zgodność z wymaganiami ISO i kwalifikują rurę do eksploatacji przy ciśnieniu 1 MPa w temperaturze 293 K.

**P r z y k ł a d IV.** W mieszalniku dwustopniowym fluidyzacyjnym sporządza się jak w przykładach 1 i 2 mieszanekę o składzie: 99,0 części wagowych suspensyjnego poli(chloru winylu) o stałej K 64 /i odpowiadającej  $\bar{M}_w = 154000$ /; 1,0 części wagowej poli(chloru winylu) suspensyjnego o stałej K 58 / $\bar{M}_w = 110000$ / o nazwie Polanwil S58 i 1,0 części wagowej trójzasadowego siarczanu ołowianego; 0,5 części wagowej dwuzasadowego stearynianu ołowianego; 0,3 części wagowej stearynianu wapnia; 0,2 części wagowej stabilizatora 5002G; 0,2 części wagowej wosku parafinowego; 0,3 części wagowej stearyny; 1,0 części wagowej węglanu wapnia i 0,01 części wagowej sadzy. Mieszanie wsadu prowadzi się do osiągnięcia temperatury 403 K, a następnie chłodzi do temperatury 313 K. Z mieszanek i o przedstawionym składzie wyciskano rury  $\varnothing$  225 mm x 8,6 mm z zastosowaniem wyciśkarki czteroślindakowej z próżniowym odgazowaniem stopu termostatując układ plastyfikujący w jednostce granulującej od 450 K na początku do 463 K na końcu, jednostce wyciskającej od 418 K do 433 K oraz w głowicy surowej od 433 K na wlocie do 468 K na wylocie. Wyciskane rury wytrzymują naprężenie obwodowe 48 MPa przez okres 1,5 godziny w temperaturze 293 K, naprężenie 23 MPa przez okres 3,5 godziny w temperaturze 333 K oraz naprężenie 12,5 MPa w temperaturze 333 K przez okres 1460 godzin.

#### Z a s t r z e ż e n i e   p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania rur z poli(chloru winylu) o dopuszczalnym naprężeniu obwodowym nie mniejszym niż 12,5 MPa polegający na sporządzeniu suchej mieszanek polimerowej zawierającej 95-99 części wagowych suspensyjnego poli(chloru winylu) o stałej K Fikentschera w zakresie 64-70 odpowiadającej średnio wagowym masom cząsteczkowym  $\bar{M}_w$  z zakresu 155000-185000 oraz typowe dodatki stosowane przy przetwórstwie poli(chloru winylu) takie jak stabilizatory, środki smarne, wypełniacze i pigmenty z zastosowaniem modyfikatora, uplastycznieniu jej i wyciśnięciu profili rurowych na termostatowanych urządzeniach wieloślindakowych z głowicami formującymi, z n a m i e n n y   t y m,   że wyciskaniu poddaje się mieszanekę polimerową zawierającą dodatek modyfikatora w postaci suspensyjnego poli(chloru winylu) o stałej K 58 odpowiadającej średnio wagowym masom cząsteczkowym  $\bar{M}_w$  z zakresu 110000-115000 w ilości 5-1 części wagowej.