

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 247001 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **425484**

(22) Data zgłoszenia: **2018.05.10**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2019.11.18 BUP 24/2019**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.04.22 WUP 16/2025**

(51) MKP:

**B32B 1/08** (2006.01)

**B32B 27/30** (2006.01)

**B32B 27/18** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

**C08K 3/10** (2018.01)

**F16L 9/133** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:  
**TT PLAST SPÓŁKA AKCYJNA, Targowisko, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:  
**TOMASZ FORTUNA, Targowisko, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Ryszard Hubisz, Kraków, PL**

(54) Tytuł:

**Rura fluoropolimerowa o regulowanej przewodności cieplnej i elektrycznej**

**PL 247001 B1**

## Opis wynalazku

Rura fluoropolimerowa o regulowanej przewodności cieplnej i elektrycznej Przedmiotem wynalazku jest rura fluoropolimerowa o regulowanej przewodności cieplnej i elektrycznej, używana głównie w wymiennikach ciepła pracujących w środowisku chemicznie agresywnym i w instalacjach używanych w przemyśle chemicznym petrochemicznym oraz w motoryzacji.

Z opisu zgłoszenia wynalazku US20060999368A1 znane są wielowarstwowe rurki fluoropolimerowe przeznaczone do układu paliwowego w samochodach. Zawierają one wypełniacz metaliczny i/lub węglowy mające na celu poprawę przewodności elektrycznej i właściwości antyelektrostatycznych w celu zapobieżenia potencjalnemu wybuchowi. Polimerem stosowanym w rozwiązaniu amerykańskim na wewnętrzną warstwę przewodu są fluoroelastomery. Fluoroelastomery, ze względu na swoją budowę i strukturę w stosunku do fluoropolimerów różnią się zasadniczo. Przede wszystkim charakteryzują się mniejszą wytrzymałością, mniejszą elastycznością, mniejszą odpornością chemiczną, niższą temperaturą stosowania i przetwórstwa. W jednym z wariantów opisu zgłoszeniowego wynalazku US20060999368A1 przewidziane jest też użycie, jako warstwa wewnętrzna cienkiej warstwy, fluoropolimerów, jednakże dla połączenia z warstwą zewnętrzną potrzebna jest wulkanizacja obu warstw, za pomocą promieniowania elektronicznego. W celu realizacji autorzy sugerują wykorzystanie wysokoenergetycznego promieniowania (elektronowego, gamma, promieniowania X, wyładowań koronowych, plazmy niskotemperaturowej etc.), co jest technologią bardzo skomplikowaną.

Z japońskiego opisu zgłoszenia wynalazku JPH08261374A znane są rury do transportu cieczy i ciał stałych o wewnętrznej warstwie zdolnej do przewodzenia ładunków elektrycznych. Opis ten ujawnia, że rura będzie, co najmniej dwuwarstwowa, zaś warstwa zewnętrzna wykonana może być wyłącznie z poliamidu, poliolefin lub poliestru. Natomiast wewnętrzna wykonana może być z poliamidu, poliolefin (PE, PP), poliestru i także fluoropolimerów, ale jako wypełniacz występuje tam wyłącznie grafit w postaci włókien (graphite fibryl). Ponadto niezbędna jest dodatkowa warstwa tworzywa, na przykład EVOH, którego zadaniem jest zapobieganie delaminacji warstwy wewnętrznej od zewnętrznej.

Z japońskiego opisu zgłoszenia wynalazku JPH037891A znane są rurki do wymienników ciepła, aczkolwiek w dokumencie nie określono, do jakich wymienników te rurki się nadają.

Natomiast materiałem użytym do wykonywania tych rurek są polimery ciekłokrystaliczne, a więc z tworzywa zupełnie innego rodzaju niż fluoropolimery.

Tworzywa fluorowe dzięki występującym w ich budowie molekularnej, bardzo silnym wiązaniom chemicznym między atomami węgla i fluoru nie rozpuszczają się i nie pęcznieją w rozpuszczalnikach.

Tworzywa fluorowe poddają się działaniu jedynie nielicznych, bardzo specyficznych rozpuszczalników, choć w przypadku termoplastycznego polimeru perfluoroalkoksyłowego PFA, będącego termoplastycznym analogiem politetrafluoroetyleny PTFE – zwanego powszechnie teflonem, nie są znane żadne rozpuszczalniki mogące doprowadzić do jego rozтворzenia.

Te cechy powodują, że są to materiały odporniejsze chemicznie niż jakikolwiek znany gatunek ceramiki czy stopów metalowych.

Właściwość ta, jak również bardzo dobra wytrzymałość i odporność na degradację stwarzają możliwość wykorzystania fluoropolimerów w energetyce, szeroko rozumianym przemyśle chemicznym i medycynie, a także w wielu innych branżach.

Niestety, politetrafluoroetylen etyleny PTFE przy swoich doskonałych własnościach fizyko-chemicznych, nie może być przetwarzany termoplastycznie, mimo formalnego zaliczenia do tworzyw termoplastycznych.

Wszystkie elementy z politetrafluoroetyleny PTFE stosowane w różnych dziedzinach techniki, także w wymiennikach ciepła, muszą być wykonywane poprzez obróbkę mechaniczną półfabrykatów sprasowanych na gorąco. Ewentualne powłoki ochronne można nanosić metodami lakierniczymi.

Dlatego też dotychczas w wymiennikach ciepła stosowane były rury wykonane z termoplastycznego polimeru fluoropolimerowego.

Ponieważ wszystkie polimery, w tym także fluoropolimery, charakteryzują się bardzo niskim współczynnikiem przewodnictwa cieplnego, oznacza to, że trzeba zastosować bardzo dużą ilość takich rur w wymienniku, aby uzyskać poziom odzysku energii cieplnej przepływających przez wymiennik spalin.

Równocześnie fluoropolimery są materiałami niezwykle drogimi, bowiem charakteryzuje się właściwościami, które przewyższają wymagania dla zastosowania wymiennikach ciepła i w tym przypadku nie były wykorzystane.

Istotnym problemem występującym w wymiennikach ciepła kotłów fluidalnych było osadzanie się na powierzchni części roboczej wymiennika, popiołu, a także cząstek, które ograniczają dodatkowo przewodność cieplną, tworząc barierę termiczną.

Celem wynalazku było otrzymanie rury fluoropolimerowej o powszechnym przeznaczeniu, jednak ze szczególnym uwzględnieniem energetyki i stosowanych w niej wymienników ciepła, mogących stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych w przemyśle energetycznym, chemicznym, czy petrochemicznym i produktów metalurgicznych.

Ze względu na wyjątkowe właściwości fizykochemiczne podjęto pracę nad wykorzystaniem termoplastycznych tworzyw fluoropolimerowych, które charakteryzuje się doskonałą odpornością chemiczną, niezwykle wysoką, sięgającą 320°C, temperaturą pracy ciągłej, bardzo dobrą odpornością na degradację, dobrą elastycznością oraz łatwym przetwórstwem.

Przy czym celem było także uzyskanie możliwości regulacji przewodnością cieplną i elektryczną, poprzez wprowadzenie w odpowiedniej ilości i proporcji napełniaczy.

Cel wynalazku osiągnięto poprzez wykonanie rury mającej co najmniej jedną warstwę fluoropolimerową, korzystnie z polimeru perfluoroalkoksylogowego PFA albo kopolimeru fluorowego etylen/propylen FEP albo polichlorotrifluoroetyleny PCTFE albo kopolimeru etylen/tetrafluoroetylen ETFE albo polifluorku winylidenu PVDF, zawierającą zmikronizowany napełniacz metaliczny, przy czym zawartość masowa napełniacza metalicznego w tej warstwie wynosi 2% – 95% i/lub zmikronizowany napełniacz węglowy, przy czym zawartość masowa napełniacza węglowego w tej warstwie wynosi 0,5% – 80%. Fluoropolimer w warstwie zewnętrznej ma takie same parametry jak fluoropolimer w warstwie wewnętrznej przed dodaniem napełniaczy.

Napełniaczem metalicznym jest miedź lub jej stopy albo glin lub jego stopy albo żelazo lub jego stopy albo cyna lub jej stopy.

Napełniaczem węglowym jest grafit albo grafit płatkowy albo grafem albo sadza albo antracyt albo nanorurki węglowe.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

#### Przykład 1

Rura fluoropolimerowa ma dwie warstwy. Warstwa wewnętrzna wykonana jest na bazie kopolimeru etylenu oraz tetrafluoroetyleny ETFE i napełniona sproszkowaną miedzią w ilości 75%.

Warstwa wewnętrzna pokryta jest chemoodporną warstwą zewnętrzną z czystego kopolimeru etyleny i tetrafluoroetyleny ETFE.

Rura ta produkowana jest metodą koekstruzji za pomocą dwóch wylączarek jednoślakowych. Materiał warstwy wewnętrznej modyfikowany jest 75% dodatkiem sproszkowanej miedzi o czystości technicznej, dozowanym grawimetrycznie do uplastycznionego tworzywa w tak zwanej trzeciej strefie wylączarki.

Napełniacz ulega rozproszeniu w uplastycznionym tworzywie tworząc homogeniczną mieszanekę, z której powstaje warstwa wewnętrzna przewodząca ciepło.

Napełniony proszkiem miedzianym materiał fluoropolimerowy pokrywany jest w głowicy koekstruzyjnej warstwą czystego kopolimeru etyleny i tetrafluoroetyleny ETFE tworzącego chemoodporną warstwę zewnętrzną.

#### Przykład 2

Rura fluoropolimerowa ma dwie warstwy. Warstwa wewnętrzna wykonana jest na bazie [poli(fluorku winylidenu)] PVDF i napełniona sproszkowanym grafitem w ilości 50%.

Warstwa wewnętrzna pokryta jest chemoodporną warstwą zewnętrzną z czystego polifluorku winylidenu PVDF.

Rura ta produkowana jest metodą koekstruzji za pomocą dwóch wylączarek jednoślakowych.

Materiał warstwy wewnętrznej modyfikowany jest 50% dodatkiem grafitu, dozowanym wraz z granulatem fluoropolimeru grawimetrycznie do leja zasypowego ekstrudera. Napełniacz ulega rozproszeniu w uplastyczniającym się tworzywie tworząc homogeniczną mieszanekę, z której powstaje warstwa wewnętrzna przewodząca ciepło.

Napełniony grafitem materiał fluoropolimerowy pokryty jest w głowicy koekstruzyjnej warstwą czystego polifluorku winylidenu PVDF tworzącego chemoodporną warstwę zewnętrzną warstwę rury.

Przewodność cieplną i elektryczną w rurze według wynalazku reguluje się poprzez odpowiedni dobór ilości i proporcji napełniaczy.

### Przykład 3

Rura fluoropolimerowa, wykonana na bazie kopolimeru fluorowego etylenu i polipropylenu FEP, napełniona jest sproszkowaną sadzą piecową w ilości 30% i sproszkowanym stopem glinu w ilości 45%.

Rura ta produkowana jest metodą wytłaczania za pomocą wytłaczarki jednoślismakowej.

Materiał rury modyfikowany jest 30% dodatkiem sproszkowanej sadzy i 45% dodatkiem sproszkowanego stopu glinu i miedzi czyli brązu aluminiowego.

Sproszkowany napełniacz węglowy dozowany jest grawimetrycznie wraz z tworzywem polimerowym do leja zasypowego, zaś sproszkowany napełniacz metaliczny, w celu zapobieżenia sedymentacji napełniacza w leju zasypowym, za pomocą dozownika grawimetrycznego do uplastycznionego tworzywa w tak zwanej czwartej strefie wytłaczarki. Napełniacze ulegają rozproszeniu w uplastycznym tworzywie tworząc homogeniczną mieszankę, z której powstaje rura o poprawionej przewodności cieplnej i zdolności do odprowadzania ładunków elektrostatycznych.

Przewodność cieplną i elektryczną w rurze według wynalazku reguluje się poprzez odpowiedni dobór ilości i proporcji napełniaczy.

Wykonane według przedstawionego w niniejszym opisie wynalazku rury charakteryzują się następującymi właściwościami:

- poprawioną przewodnością cieplną;
- poprawioną przewodnością elektryczną;
- zdolnością do odprowadzania ze swojej powierzchni ładunków elektrostatycznych;
- zmniejszoną wartością skurczu termicznego;
- większą sztywnością ścianki;
- w przypadku rur wielowarstwowych wyższą przewodnością cieplną i lepszą odpornością chemiczną niż rury jednowarstwowe.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Rura fluoropolimerowa o regulowanej przewodności cieplnej i elektrycznej, **znamienna tym**, że posiada, co najmniej jedną warstwę fluoropolimerowa, korzystnie z polimeru perfluoroalkoksylogowego PFA albo kopolimeru fluorowego etylen/propylen FEP albo polichlorotrifluoroetylen PCTFE albo kopolimeru etylen/etrafluoro-etylen ETFE albo polifluorku winylidenu PVDF, zawierającą zmikronizowany napełniacz metaliczny w postaci miedzi lub jej stopów albo glinu lub jego stopów albo żelaza lub jego stopów albo cyny lub jej stopów, przy czym zawartość masowa napełniacza metalicznego w tej warstwie wynosi 2% – 95% i/lub zmikronizowany napełniacz węglowy w postaci grafitu albo grafitu płatkowego albo grafenu albo sadzy albo antracytu albo nanorurek węglowych, przy czym zawartość masowa napełniacza węglowego w tej warstwie wynosi 0,5% – 80%, przy czym fluoropolimer w warstwie zewnętrznej ma takie same parametry jak fluoropolimer w warstwie wewnętrznej przed dodaniem napełniaczy.