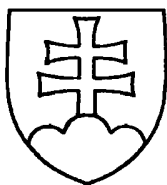


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 22.04.94
- (31) Číslo prioritnej prihlášky: P 43 13 153.0-16,
P 43 43 166.6,
P 44 06 406.3
- (32) Dátum priority: 22.04.93, 22.04.93, 26.02.94
- (33) Krajina priority:
- (43) Dátum zverejnenia: 08.02.95
- (86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

463-94

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

B 29 C 61/06,
C 08 K 5/14,
H 02 G 15/08

(71) Prihlasovateľ: Stewing Nachrichtentechnik GmbH & C. KG Berlin, Berlin, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Nicolai Norbert Dr., Dorsten, DE;
Schwabe Thomas, Dorsten, DE;
Koppe Heinz, Castrop Rauxel, DE;
Vogel Jürgen Dr., Leuna, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Spôsob zníženia náchylnosti na vytváranie trhlín tepelne spätne nastaviteľného pásu materiálu

(57) Anotácia:
Ide o spôsob zníženia náchylnosti na vytváranie trhlín v tepelne vratnom páse materiálu. Podľa neho sa polymér s vopred stanovenou hustotou zosieťovania vytlačuje ako pás z plastu. Pás z plastu sa po svojom ochladení ohrieva pri vytvorení teploty znižujúcej sa v smere k jeho jadrú a pri teplote jadra, pod teplotou tavenia kryštalitu čiastočne kryštalických a kryštalických polymérov dlži s rozdelením orientácie, vznikajúcej cez prierez pásu z plastu. Týmto spôsobom sa dá podstatne zvýšiť stálosť trhliny počas jednoduchej a lacnej výroby.

Spôsob zníženia náchylnosti na vytváranie trhlin tepelne spätne nastaviteľného pásu materiálu

Oblasť techniky

Vynález sa dotýka spôsobu zníženia náchylnosti na vytváranie trhlin tepelne spätne nastaviteľného pásu materiálu na výrobu obalu, ktorý sa dá nasadiť na kábelový spoj a/alebo kábelovú odbočku z pásu plastickej hmoty pozostávajúceho zo zosieťovaného polyméru, podľa ktorého sa pás z plastiku vyrobí vytlačovaním, zosieťuje, za tepla dĺži a nakoniec sa v dĺženom stave ochladí.

Doterajší stav techniky

V druhovo rovnakých spôsobov, ktoré sú známe napríklad z DE-OS 38 06 660, spočíva stály problém v tom, že je potrebné zvýšiť odolnosť voči trhaniu tepelne spätne nastaviteľnej manžety prípadne pásu materiálu. Pre ten účel pozostáva tepelne spätne nastaviteľná manžeta z pásu zosieťovaného polyméru, ktorého jeden povrch vykazuje povlak vyrobený koextrúziou z termoplastu, na ktorom je nakaširovaná vrstva tiež z termoplastu. Na zvýšenie odolnosti voči trhaniu slúži tkanina nachádzajúca sa medzi týmito oboma vrstvami prípadne v hornej vrstve. Vedľa skutočnosti, že známy spôsob je nákladný a drahý, dochádza okrem toho k problému, že pri tepelne spätne nastaviteľných pásoch materiálu, do ktorých je vložená tkanina, je v porovnaní s pásmi z materiálu bez tkaniny je nutné privádzať pri nasadzovaní za tepla viac tepla. Ďalej sa známe manžety prípadne pásy materiálu dajú v nasadenom stave v dôsledku vlozenej tkaniny len ťažko otvoriť.

Vedľa zvýšenia odolnosti voči trhaniu je z DE-OS 41 26

355 známa možnosť, vytvoriť tepelne spätne nastaviteľný pás materiálu s polymérovou krycou vrstvou, tepelne stálou sieťovacou vrstvou a za tepla nasaditeľnou vratnou vrstvou. Vratná vrstva pozostáva pritom zo zosieťovaného, dĺženého pásu materiálu, ktorý je v smere nasadzovania rozdelený pomocou čiastkových rezov prenikajúcich pásom plastickej hmoty pri vytvorení oválnych spon vopred stanovenej šírky. Tým zaručuje vratná vrstva spoločne so sieťovacou vrstvou odolnosť voči teplu veľkú odolnosť voči trhaniu pásu materiálu v pevnom aj roztavenom stave.

Z AT-E 2939 je známy spôsob výroby za tepla zmrštiteľných návlečiek zo zosieťovaného plastu vytlačovaním časti návlečky pri teplote pohybujúcej sa pod teplotou sieťovania plastu. Pritom sa kus návlečky zahreje minimálne na teplotu sieťovania a nasledujúcim rozširovaním a súčasným chladením časti návlečky sa vytvorí požadovaný priemer. V podrobnostiach sa postupuje tak, že sa vytlačená časť návlečky rozreže na dĺžku, ktorá v podstate zodpovedá dĺžke hotovej návlečky alebo jej mnohonásobku, pričom rozrezané kusy návlečky sa zahrejú na teplotu sieťovania plastu, zatiaľ sa na svojej vonkajšej strane a aj na svojej vnútornej strane pevne držia. Ďalej sa zosieťovaný kus návlečky rozširuje pri súčasnom chladení na požadovaný priemer návlečky okolo dookola dvoch alebo viac navzájom rovnobežných, navzájom opačne sa otáčajúcich válcov. Tým sa majú odstrániť problémy týkajúce sa tvarovej stálosti a nerovnomerného rozšírenia kusu návlečky.

Konečne je z DE-CS 27 19 308 známy spôsob výroby zosieťovaných zmrštiteľných hadíc, pri ktorom sa materiál hadice zosieťuje v oblasti nafukovacej zóny, v ktorej je priemer hadice ešte obmedzený na pomerne malú hodnotu. Pri tom sieťovací prostriedok primiešaný k plastu, napríklad peroxid, iniciuje reakciu privádzaním tepla.

Vynález si kladie za základnú úlohu, uviesť spôsob vyššie opísaného druhu, podľa ktorého sa dosiahne pri jednoduchej a lacnej výrobe podstatné zvýšenie odolnosti voči trhaniu a bezproblémové otváranie zmršteného produktu prípadne nasadeného obalu.

Podstata vynálezu

Na riešenie tejto úlohy sa druhovo zodpovedajúci spôsob vyznačuje tým, že sa polymér alebo zmes polymérov vytlačuje pri teplote spracovania s definovanou, stabilnou alebo prechodnou hustotou sieťovania, charakterizovanou kaučukovo pružným modulom, potom sa získaný pás plastu ochladí, a potom sa pás z plastiku pri vytváraní teploty znižujúcej sa smerom k jeho jadrú alebo k strane protiľahlej zdroju tepla zahrieva a pri teplote jadra alebo strany protiľahlej zdroju tepla sa dĺžka pri teplote nižšej ako je teplota taveniny kryštality čiastočne kryštalických polymérov alebo zmesi polymérov prípadne pod teplotou zosklovatenia amorfných polymérov alebo zmesi polymérov s orientáciou cez prierez pásu z plastiku. Pod orientáciou sa rozumie vyrovnanie štrukturálnych prvkov v priestore. Štrukturálne prvky pri tom predstavujú segmenty molekúl, molekuly a nadštruktúry ako napríklad kryštály. Na jednoduché stavy orientácie, napríklad jednoosovo dĺžená polymérová vzorka, je priestorová poloha molekúl/ molekulových segmentov daná okrem polohou ťažiska valcovo symetrickým rozdelením ich osí okolo smeru dĺženia. Pre ploché produkty ako napríklad zmrštiteľné fólie, existuje výhodná planárna orientácia segmentov molekúl prípadne kryštálov, ktorá sa nemusí vždy vykonávať komformne. Na stanovenie orientácií sa doporučuje pochod zmršťovania a röntgenografická skúška ako prakticky relevantná metóda.

Na kvantitatívne stanovenie stavu orientácie sa s výhodou používa spôsob röntgenového širokouglového rozptylu (WAXS). Na

kvantitatívne stanovenie stavu orientácie sa kontinuálne registruje intenzita difrakcie röntgenového lúča pri uhle ohybu medzi 5 ° až 15 °, pričom sa vzorka nechá rotovať okolo svojej normály. Pre plasty sa dajú poznať typické roviny sieťovania. Pre interferenčné píky je typické kolísanie intenzity, ktoré je spôsobené rotáciou vzorky s normálami a ktoré charakterizuje orientáciu jednotlivých rovín sieťovania v čiastočnej kryštalickej látke. Pre kvantitatívne vyhodnotenie ohybu röntgenového žiarenia sa jednoducho stanoví stupeň orientácie podľa KAST. Stupeň orientácie f_x ako miera pre vyhodnotenie normály sieťovacích rovín v určitom smere vyplynie po oprave na pozadiu z pomeru strednej intenzity $\bar{h}$ a maximálnej intenzity h_{max} ohnutý röntgenový lúč:

$$f_x = 1 - \frac{\bar{h}}{h_{max}} \quad (3)$$

Vynález vychádza z poznatku, že sa iba polyméry a alebo zmesi polymérov s ohybným reťazcom môžu po dĺžení opäť zmrštiť a následne sú tepelne vratné.

Pri týchto polyméroch alebo zmesi polymérov sú molekuly prítomné v roztavenom alebo rozpustenom stave ako vzájomne sa prenikajúce kĺbká. To vedie k veľkému počtu stykov molekúl navzájom a tým k zaseknutiu a vzniku slučiek. Spolu so znižujúcou sa teplotou dochádza k zvýšeniu stykov v dôsledku priestorového priblíženia, prípadne sa na produktoch premeny vytvárajú usporiadané útvary s vyššou viazacou energiou medzi molekulami, ako napríklad kryštály. Všetky tieto uvedené styky pôsobia pri určitej teplote a určitom časovom rozmedzí ako zosieťovanie a označujú sa tiež ako prechodné zosieťovanie. Zatiaľ čo z priestorového usporiadania (zaseknutie a tvorby slučiek) rezultujúce prechodné zosieťovania ukazujú kontinuálnu zmenu s teplotou, odbúravajú sa prechodné zosieťovania, ako napríklad kryštály, rezultujúce z

energetických stykov, pri teplote tavenia. Ak sú relaxačné doby na odbúravanie prechodného zosieťovania dlhšie ako nárokované doby, napríklad doby zmršťovania, pôsobia prechodné zosieťovania ako stabilné chemické zosieťovania a nedajú sa od týchto čo sa týka mechanického chovania už rozoznať. Dôležité pre pochod zmršťovania je sieťovanie v roztavenom stave prípadne v oblasti teplôt nad teplotou zosklovenia amorfných plastov, takže pre charakterizovanie zmršťujúcich sa materiálov majú význam iba zosieťovania nad teplotou zosklovenia prípadne nad teplotou tavenia.

Ďalej sa v rámci vynálezu vytlačujú polyméry alebo polymerné zmesi s dostatočným počtom stabilných a prechodných zosieťovaní, charakterizované veľkosťou kaučukovo pružného modulu, ktoré ležia svojou relaxačnou dobou vyššie ako sú časy nárokované pri neskoršie prebiehajúcim procese tepelného zmršťovania, takže vytlačený materiál ukazuje zjavne v roztavenom stave vlastnosti gumovo elastické.

Ako výsledok sa opatreniami podľa vynálezu dosiahne, že sa môže jednoduchým a lacným spôsobom vyrobiť tepelne vratný pás materiálu, lebo sa podľa vynálezu upúšťa od komplikovaného vnášania materiálov zabráňujúcich trhaniu. Podstatné zvýšenie odolnosti voči trhaniu sa oproti štandardným zmršťovateľným produktom dosiahne tým, že sa dĺží polymér alebo zmes polymérov s vopred stanovenou hustotou sieťovania (prechodného a stabilného sieťovania), charakterizované kaučukovo pružným modulom, a neskoršie sa zmršťuje, pričom polymér alebo zmes polymérov má v dôsledku primerane nízkej teploty zosieťovania predsa veľkú zmršťovaciu silu. Pri páse materiálu vyrobeného podľa náuky vynálezu sa jedná o pás z plastu dĺžený za studena, v ktorom na základe teploty dĺženia ležiacej pod teplotou tavenia kryštalitu prípadne pod teplotou zosklovenia, pôsobia usporiadanej oblasti, ako napríklad kryštály, s ohľadom na vzniknuté rozdelenie orientácie cez

prierez pásu z platu ako multifunkčné body zosieťovania. Z príslušného dĺženia prípadne predĺženie pásu z platu rezultuje tým pri konečnom procese tepelného zmršťovania vyššie zmršťovacie napätie ako pri teplote dĺženia nad teplotou tavenia kryštálov. Týmto spôsobom sa zmršťuje podľa vynálezu tepelne vratný pás platu prípadne pás materiálu chudobný na energiu, pri relatívne nízkych teplotách a veľmi rýchle. Pri procese tepelného zmršťovania sa so zvyšujúcim sa ohrevom sa rozrušujú usporiadané oblasti a kryštality, redukuje sa drasticky počet sieťovacích bodov a zmršťovacie napätie sa zníži na hodnotu, ktorá zodpovedá veľkosti prechodných a stabilných zosieťovaní v tejto teplotnej a časovej oblasti. Toto zmršťovacie napätie je potom na základe pomerne malého počtu zosieťovania tak malé, že ďalšie trhanie trhliny postupuje len veľmi pomaly, keď by sa takáto trhlina mala vôbec ďalej trhať.

Ďalšie znaky vynálezu sú uvedené ďalej. Tak vynález doporučuje vytlačovanie polyméru alebo zmesi polymérov a tak veľkou molekulovou hmotnosťou, že vyjadrené kaučukovo pružným modulom, je prítomné počas pochodu zmršťovania ešte dostatočne mnoho sieťovaní, ktoré pôsobia ako stabilné. Existuje ale aj možnosť, že sa hustota sieťovania polymérov alebo zmesi polymérov pred ich vytlačovaním a/alebo počas ich vytlačovania a/alebo po vytlačovaní primerane zvýši pomocou lúčov bohatých na energiu a/alebo chemických prostriedkov ako peroxidov, zlúčenín síry, fenolizačnými vulkanizačnými systémami, urýchľovačmi sieťovania samotnými alebo v zmesi alebo vzájomným spojením jednotlivých metód. Podľa iného návrhu vynálezu sa používa čiastočne kryštalický plast alebo zmes plastov, ktorých teploty tavenia kryštálov sa pohybujú nad teplotou zmršťovania, takže väčšie neroztavené kryštály pôsobia ako stabilné zosieťovanie.

S výhodou sa používa polymér alebo zmes polymérov so

sieťovacou hustotou, charakterizovanou kaučukovo pružným modulom v rozmedzí 10^{-4} N/mm² až 10 N/mm². Meracia technika stanovenia hustoty zosieťovania je vo veľkej miere závislá ako pri prechodnom zosieťovaní tak aj pri stabilnom zosieťovaní na meracej metóde.

Pre meráciu techniku stanovenia zosieťovania je známy rad metód. Technicky najdôležitejšie metódy sú vymenované ďalej.

mechanické meranie .. rovnovážna skúška ťahom
.. tepelné vytvrdzovanie

napúčanie .. rovnovážne napúčanie
.. podiel gelu

Na stanovenie prechodného zosieťovania sú známe nasledujúce metódy:

mechanické meranie .. statický modul, s výhodou v ťahu
.. dynamický modul, s výhodou
pri zaistení
.. maximálny stupeň predĺženia

meranie viskozity

stanovenie priemerov kĺbok.

Dobrá zhoda pri prechodných zosieťovaniach stanovovaných rozdielnymi metódami sa dosiahne vždy vtedy, keď skúšobná metóda dobre súhlasí s praktickým zaťažením. Pre prípad jednoosového dĺženia, ktorý je tu znázornený, prípadne pre jednoosové zmršťovanie, ktoré je tu taktiež znázornené, sa preto používa ťahový modul pre charakterizáciu.

Na stanovenie kaučukovo pružného modulu z reologických

pokusov ťažnosti, sa používa reometer podľa Maisnerovho princípu. Vedľa stanovenia súvislosti medzi napätím a celkovým predĺžením, stanovuje sa zmršťovaním jednotlivých telies vzoriek s rozdielnym celkovým predĺžením reverzibilný podiel predĺženia.

$$\lambda_{\text{cel.}} = \lambda_{\text{irrev.}} + \lambda_{\text{rev.}} \quad (1)$$

$\lambda_{\text{cel.}}$ = celkové predĺženie

$\lambda_{\text{irrev.}}$ = nevratné predĺženie

$\lambda_{\text{rev.}}$ = vratné predĺženie

Vychádzajúc z týchto nameraných veličín, dovoľuje naniesenie napätia voči reverzibilnému (pružnému) predĺženiu v kaučukovo pružnej miere deformácie

$$\lambda^2_{\text{rev.}} - \lambda^{-1}_{\text{rev.}}$$

stanovenie kaučukovo pružného modulu. Neprihliadajúc k oblasti menších predĺžení, vyplýva - v súlade s teóriou - lineárny priebeh napätia s reverzibilným predĺžením.

Na zaistenie hodnôt modulu závislých na predĺžení, sa extrapolovalo na rýchlosť predĺženia = 0.

Pri použití nasledujúcej rovnice (2) sa môže potom určiť kaučukovo pružný modul E_K

$$E_K = \frac{\sigma_v}{\lambda^2_{\text{rev.}} - \lambda^{-1}_{\text{rev.}}} \quad \xi \Rightarrow \quad (2)$$

σ_v = pravé napätie

ξ = rýchlosť dĺženia

E_K = kaučukovo pružný modul

V predloženom prípade sa ako meracia metóda používa skúška na ťah s extrapoláciou odťahovania od nuly a oddelenie účinkov plynulosti. Ako miera pre hustotu zosieťovania sa používa kaučukovo pružný modul pri skúšobnej teplote 150 °C.

Ďalej pamätá vynález na to, aby sa pás z plastu po svojom vytlačení neúplne alebo úplne ochladil. Neúplné ochladenie asi na 60 ° až 70 °C je napríklad dané potom, keď sa pás z plastu čo možná najskôr ďalej spracováva, zatiaľ čo úplné ochladenie je ochladenie na teplotu miestnosti, keď sa pás z plastu pred svojim ďalším spracovaním napríklad ešte medziskladuje. Počas ďalšieho spracovania pamätá vynález na to, aby sa vytlačený pás z plastu ohrial na jednej strane alebo na oboch stranách, aby sa vytvorila teplota znižujúca sa v smere k jadrú alebo k strane odvrátenej od zdroja tepla. Takéto ohriatie sa spravidla vykonáva pri teplote ktorá je vyššia o 5 ° až 50 °C ako je teplota tavenia kryštálov čiastočne kryštalickej polymérnej zložky, takže relaxácia orientácií, vytvorených v dôsledku krokov dĺženia, na ohriatom povrchu alebo ohriatych povrchoch (ohriatych plochách) pásu z plastu až na hodnotu hodnôt napätia vytvoreného stabilným zosieťovaním. Tým sa ďalej znižuje náchylnosť k vytváraniu trhlín.

Podľa jedného návrhu vynálezu, ktorý má samostatný význam, je pri páse z plastu, ktorý obsahuje peroxid, pozostávajúcim zo zosieťovaného polyméru pamätané na to, aby sa pás z plastu vytlačoval pri teplote nižšej ako je reakčná teplota peroxidu alebo peroxidov, aby sa pás z plastu potom čiastočne zosieťoval a pri teplote nižšej ako je teplota tavenia kryštalitu prípadne v prechodnej oblasti od oblasti zosklovatenia k oblasti kaučukovej pružnosti, sa čiastočne zosieťovaný pás z plastu dĺžil za studena, a aby sa pás z plastu nakoniec až pri neskoršom procese tepelného zmrštenia sa pri dokončení výroby zosieťoval. Aj takto sa dosiahne,

možnosti vyrobiť jednoduchým a lacným spôsobom tepelne vratný pás materiálu, lebo sa podľa vynálezu upustí od komplikovaného vnášania materiálov brániacich vytvorenie trhlin. Podstatné zvýšenie odolnosti voči trhaniu oproti štandardným zmršťovateľným produktom sa dosiahne tým, že sa zmrští relatívne málo zosieťovaný plast, ktorý ale v dôsledku primerane nízkej teploty dĺženia má ale veľkú zmršťovaciu silu. Pri tom sa zosieťovanie môže vykonávať pomocou žiarenia, pomocou peroxidu v zmesi rôznych peroxidov s rýchlou a úplnou reakciou, prípadne pomocou jedného pomaly reagujúceho peroxidu, ktorý reaguje iba čiastočne, pomocou zmesi peroxidu a silanu a príslušným skladovaním za tepla a prístupu vlhkosti. Hustota chemických zosieťovaní, vypočítaná z napätia pri zmrštení prípadne z Hot-Set- merania sa pohybuje pre čiastočne zosieťovaný materiál v oblasti $2 \times 10^{13}/\text{mm}^3$ až $2,5 \times 10^{11}/\text{mm}^3$.

(pod pojmom "chemické zosieťovanie" sa rozumie spojenie hlavných valencií dvoch alebo viac molekúl, zatiaľ čo pod pojmom "fyzikálne zosieťovanie" sa rozumie zaseknutie a/alebo vytvorenie slučiek prípadne spojenie vedľajších valencií, ako napríklad kryštálov). Pri ideálnom kaučuku existuje priama súvislosť hustoty zosieťovania a rezultujúceho ťahového napätia prípadne napätia zo zmrštenia. Chemicky zosieťované polyméry sa chovajú dostatočne ďaleko nad teplotou zosklovatenia prípadne teplotou tavenia takmer kaučukovo pružne. Právě napätie sa vypočíta

$$\sigma_v = E_K \cdot \lambda^2 - \lambda^{-1}$$

σ_v = pravé napätie [sila/skutočná plocha]

E_K = kaučukovo pružný modul

λ = stupeň dĺženia

$$\lambda = \frac{L_1}{L_0}$$

L_0 = dĺžka pred deformáciou
 L_1 = dĺžka po deformácii
 E_k = $3NkT$
 K = Boltzmanová konštanta
 T = absolútna teplota
 N = hustota siete

Priebeh napätia zo zmrštenia, ku ktorému dochádza v materiály dĺženom za studena v porovnaní s materiálom dĺženým nad teplotou tavenia, sa dá vysvetliť tak, že pri teplote dĺženia, ktorá sa pohybuje pod teplotou tavenia kryštálov prípadne v prechodnej oblasti od skleneného stavu ku kaučukovo pružnému stavu, pôsobia usporiadané oblasti poprípade kryštalinity ako multifunkčný bod zosieťovania. Z príslušného dĺženia prípadne predĺženia pásu z plastu rezultuje tak v procese ukončenia tepelného zmršťovania vyššie napätie zo zmrštenia ako v roztavenom stave, to znamená, keď sa dĺži pri teplote nad teplotou tavenia kryštalitu. Týmto spôsobom sa zmršťuje pás z plastu tepelne vratný podľa vynálezu veľmi rýchle. Pri procese tepelného zmršťovania sa so zvyšujúcim sa ohrevom rozrušujú usporiadané oblasti prípadne kryštalinity a napätie zo zmrštenia sa znižuje na hodnotu, ktorá zodpovedá chemickému zosieťovaniu. Toto napätie, ktoré potom rezultuje samo z chemického zosieťovania, je na základe minimálneho zosieťovania tak malé, že ďalšie trhanie trhliny, pokiaľ k nemu vôbec dôjde, postupuje veľmi pomaly. Počas procesu tepelného zmršťovania sa nezreagovaným peroxidom vybuduje druhá stabilná sieť, ktorá fixuje nasadený obal a pôsobí proti vytváraniu trhlín prípadne zabraňuje rozširovaniu trhlín.

Ďalej je pamätané na to, aby vytlačovaný materiál pozostával s výhodou zo zmesi s hlavnými zložkami polyetylénom (PE) (0 až 95 %), zmesnými polymérmi etylénu, ako napríklad EVA, EMA, zmesnými polymérmi fluóru, zmesnými polymérmi chlóru alebo podobne (0 až 95 %) etylén/propylénovým kopolymérom

prípadne térpolymérom (EPM/EPDM) 0 až 95 %, sadzami 3 až 25 %, stabilizátormi a prostriedkami zabraňujúcimi vzplanutie 1 až 20 % a peroxidom, napríklad hexamethyl-1,2,3-5-tetraoxycyklo-nonan (HMCN)- peroxidom, prípadne zmesou s inými rýchle reagujúcimi peroxidmi, ako napríklad dikumylperoxidmi. Ďalej je pamätané na to, aby sa peroxid vpracoval s výhodou počas pridávania hlavných zložiek alebo do pridaného vytlačovacieho materiálu. Pritom sa môže používať aj zmes peroxidov s rôznymi reakčnými teplotami. Čiastočné zosieťovanie pásu z plastu sa môže vykonávať žiarením, pri peroxidoch pomocou soľnej kúpele alebo v pare a/alebo pomocou silanov, pričom hustota siete prípadne stupeň zosieťovania pri danom množstve peroxidu sa dá nastaviť pomocou doby priechodu soľnej kúpele/parnej kúpele a teplotou. Čiastočné zosieťovanie sa môže vykonávať aj v rámci kalibrácie s ohrevom natreného povrchu, prípadne mikrovlnovým ohrevom a súčasne chladením. Pri silan-peroxidových zmesiach sa to robí v zahriatej vodnej kúpeli. Pri tom sa hustota zosieťovania a/alebo napätie zo zmrštenia určuje pri teplote pre polyetylén 200 °C a pre zmesi plastov ako napríklad etylén/propylénových pri teplotách, ktoré sú o 80 °C vyššie ako je teplota tavenia kryštality, zo skúšky na ťah alebo zo skúšky relaxácie. Okrem toho je pamätané na to, aby čiastočne zosieťovaný pás z plastov sa ohrial v temperovanej kvapaline, ako napríklad v oleji, zmesiach olejov alebo podobne, alebo napríklad mikrovlnami na teplotu pod teplotou tavenia kryštality, to znamená pod teplotou tavenia kryštalickej oblasti, prípadne v prechodnej oblasti od skleneného stavu ku kaučukovo pružnému stavu, a dĺžil sa na rozmer dĺženia. Konečne zosieťovanie pásu z plastu, dĺženého za studena, pri procese tepelného zmršťovania sa vykonáva s výhodou v závislosti na čase a teplote tepelného spracovania pri danom množstve peroxidu podľa miery indikácie indigátora na povrchu pásu z plastu.

Predmetom vynálezu je aj pás materiálu na výrobu obalu

nasaditeľného najmä na kábelové spoje a/alebo kábelové odbočky, s formou vyhotovenia peroxid obsahujúceho a vytlačeneného plastového pásu zo zosieťovateľného polyméru, ktorý sa vyznačuje tým, že pás z plastu je vyrobený z vytlačovacieho materiálu, ktorý pozostáva zo zmesi s hlavnými zložkami 0 až 95 %, s výhodou 60 až 80 %, zmesných polymérov etylénu 0 až 95 %, s výhodou 10 až 20 %, etylénpropylénových kopolymérov alebo terpolymérov 0 až 95 %, s výhodou 5 až 20 %, sadzí 3 až 25 %, stabilizátorov a prostriedkov zabráňujúcich vzplanutie 1 až 20 %, peroxidu alebo zmesi peroxidov 0,2 až 20 %. Týmto spôsobom je daný k dispozícii pás materiálu prípadne pás plastu, z materiálu, ktorý sa dá ľahko čiastočne zosieťovať a za studena dĺžiť, takže je k dispozícii tepelne vratný pás materiálu, ktorého dodatočné zosieťovanie môže prebehnúť až pri neskoršom procese tepelného zmršťovania. Čiastočné zasieťovanie sa podarí pomocou pomaly reagujúceho peroxidu v zmesi s rôznymi peroxidmi s rýchlou a úplnou reakciou s ohľadom na príslušné skladovanie v teple a pri prístupe vlhkosti. Do tej miery dochádza k "chemickému zosieťovaniu", pod ktorým sa rozumie spojenie hlavných valencií dvoch alebo viac molekúl. Chemicky zosieťované polyméry sa správajú dostatočne ďaleko nad teplotou zosklovenia prípadne teplotou tavenia kryštalitu takmer ako kaučukovo pružné. Počas procesu tepelného zmršťovania sa nezreagovaným peroxidom vybuduje ďalšie stabilné zosieťovanie, ktoré fixuje nasadený obal a pôsobí proti vzniku trhlín a zabráňuje rozširovaniu trhlín. V každom prípade sa dá podľa vynálezu vyrobiť z pásu materiálu alebo z pásu z plastu tepelne vratný pás materiálu, ktorý sa aj bez komplikovaného vnášania materiálov zabráňujúcich vytváranie trhlín vyznačuje zreteľne zníženým sklonom k vytváranie trhlín prípadne podstatne zvýšenou odolnosťou proti vytváranie trhlín. To sa podarí pomerne jednoduchým a lacným spôsobom.

Ďalej je opamätané na to, aby sa ako peroxid mohol použiť

pomaly reagujúci peroxid, ako napríklad hexametyl-1,2,3,5-tetraoxacyklonan (HMCN)- peroxid prípadne zmes s inými rýchle reagujúcimi peroxidmi, ako napríklad dikumylperoxidmi. Ďalej je pamätané na to, aby sa peroxid vpracovával s výhodou počas pridávania hlavných zložiek alebo do pridaného vytlačovaného materiálu. Pri tom sa môže vykonávať aj vpracovanie hygroskopického materiálu. Čiastočné zosieťovanie pásu z plastu, podľa vynálezu sa môže s ohľadom na peroxid prípadne zmes peroxidov vykonávať pomocou soľnej kúpele alebo v pare, pričom hustota zosieťovania prípadne stupeň zosieťovania sa pri danom množstve peroxidu môže nastaviť dobou priechodu soľnej kúpele (parnej kúpele) a pomocou teploty. Pri tom sa hustota zosieťovania a/alebo napätia zo zmršťovania určuje pri teplote skúšky pre polyetylén 200 °C pre zmes plastov ako napríklad etylén/propylénových, pri teplotách, ktoré sa pohybujú o 80 °C vyššie ako teplota tavenia kryštality, zo skúšky na ťah a skúšky relaxácie. Pri páse materiálu prípadne pásu z plastu podľa vynálezu môže napríklad hustota zosieťovania pri čiastočnom zosieťovaní byť $2 \times 10^{13}/\text{mm}^3$ až $2,5 \times 10^{11}/\text{mm}^3$. Okrem toho môže hustota siete, ktorá sa dosiahne dodatočným zosieťovaním pásu z plastu, ktorý je po vytlačení čiastočne zosieťovaný, a dĺžený za studena, ležať v oblasti $2 \times 10^{11}/\text{mm}^3$ až $5 \times 10^9/\text{mm}^3$.

Príklady vyhotovenia vynálezu

Ďalej je vynález bližšie vysvetlený pomocou príkladu

Ako východiskový materiál sa použije zmes dvoch polymérov, ktoré spolu tvoria 89 % celkového materiálu, s 11 % urýchľovača sieťovania, prostriedkom na ochranu proti vzplanutiu a stabilizátormi. Zmes polymérov pozostáva z 80 % polyetylénu s nižšou hustotou a z 2 % etylénvinylacetátu. Všetok materiál sa zmieša so všetkými prísadami a granuluje. Po predbežnej skúške sa granulát zosieťuje gama lúčmi tak, že

kaučukovo pružný modul leží v oblasti $1,5$ až 10^{-3} N/mm³. Vytlačovanie takto zosieťovaného granulátu sa vykonáva pri teplote 210 °C a závitovkovou konštrukciou s veľmi malým strihom. Pás z plastu alebo podobný profil sa kalibruje a ochladí sa na teplotu miestnosti. Potom sa vykonáva díženie pásu z plastu. Pre díženie sa pás z plastu ohrieva teplometom z jednej strany na povrchu na povrchovú teplotu 240 °C a nataví sa povrchovo na hrúbku $0,8$ mm. Díženie samotné sa vykonáva bez ďalšieho privádzania tepla pri teplote spodnej strany pásu z plastu 70 °C na požadovaný stupeň díženia. Po dížení sa pás z plastu prípadne teraz pás teplotne vratného materiálu alebo manžeta na obalenie kábelových spojov a/alebo kábelových odbočiek sa ochladí a dokončí sa výroba.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob zníženia náchylnosti k vytváraníu trhlín tepelne vratného pásu materiálu na výrobu obalu, ktorý sa dá nasadiť na kábelové spoje a/alebo kábelové odbočky, z pásu plastickej hmoty, pozostávajúceho zo zosieťovaného polyméru, podľa ktorého sa pás z plastu vyrobí vytlačovaním, zosieťuje, za tepla dĺži a nakoniec sa v dĺženom stave ochladí, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa polymér alebo zmes polymérov vytlačuje pri teplote spracovania s definovanou stabilnou alebo prechodnou hustotou sieťovania, charakterizovanou kaučukovo pružným modulom potom sa získaný pás z plastu ochladí, a potom sa plast z plastu pri vytváraníu teploty znižujúcej sa smerom k jeho jadru alebo k strane protiľahlej zdroju tepla a pri teplote jadra alebo strany protiľahlej zdroju tepla sa dĺži pri teplote nižšej ako je teplota taveniny kryštallitu čiastočne kryštallických polymérov alebo zmesi polymérov, prípadne pod teplotou zosklovatenia amorfných polymérov alebo zmesi polymérov s orientáciou cez prierez pásu z plastu.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa polymér alebo zmes polymérov vytlačuje s tak vysokou molekulárnou hmotnosťou, že sa vyrobí počas kroku zmršťovania dostatočne mnoho ešte stabilne pôsobiacich zosieťovaní.

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že hustota zosieťovania polyméru alebo zmesi polymérov zvýši pred ich vytlačovaním a/alebo počas ich vytlačovania a/alebo po ich vytlačovaníu pomocou energeticky bohatých lúčov a/alebo chemických prostriedkov ako peroxidov, zlúčenín síry, fenolických vulkanizačných systémov, urýchľovačov zosieťovania samotných alebo v zmesi alebo pomocou spojenia jednotlivých metód navzájom.

4. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 3, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m, že sa používa polymér alebo zmes
polymérov s kaučukovo pružným modulom v oblasti 10^{-4} N/mm³ až
10 N/mm³ ako mierou hustoty zosieťovania.

5. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 4, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m, že sa pás plastu po svojom
vytlačení neúplne alebo úplne ochladí.

6. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 5, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m, že vytlačený pás z plastu sa
ohrieva na jednej alebo oboch stranách, aby sa vyrobila
teplota znižujúca sa v smere k jadrú alebo k strane
protiľahlej zdroju tepla.

7. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 6, podľa ktorých
sa pás z plastu pozostávajúci zo sieťovateľného polyméru,
obsahuje peroxid, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa
pás plastu vytlačuje pri teplote pod reakčnou teplotou
peroxidu alebo peroxidov, a potom sa pás z plastu čiastočne
zosieťuje a pri teplote pod teplotou tavenia kryštalitu
prípadne v prechodovej oblasti od oblasti zosklovenia ku
kaučukovo pružnej oblasti sa čiastočne zosieťovaný pás z
plastu za studena dĺži a nakoniec sa pás z plastu až pri
neskoršie prebiehajúcim procese tepelného zmršťovania
dosieťuje.

8. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a
t ý m, že sa používa zmes peroxidov s rozdielnymi reakčnými
teplotami a rozdielnym reakčným časom.

9. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a
t ý m, že sa čiastočne zosieťovanie vykoná lúčami, alebo
peroxidmi a/alebo silanmi.

10. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pás z plastu sa čiastočne zosieťuje peroxidom v soľnej kúpeli, alebo pod parou, pričom hustota siete prípadne stupeň zosieťovania je pri danom množstve peroxidu nastaviteľný časom priechodu a teplotou.

11. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že čiastočné zosieťovanie peroxidom sa vykonáva v rámci kalibrácie s ohrevom namazania povrchu.

12. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že dodatočné zosieťovanie peroxidom sa vykonáva mikrovlnovým ohrevom a súčasným ochladzovaním povrchu.

13. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa čiastočne zosieťovaný pás z plastu dĺži v temperovanej kvapaline ako oleju, zmesi olejov alebo podobne na teplotu pod teplotou tavenia kryštality prípadne v prechodovej oblasti od stavu zosklovatenia do stavu kaučukovo pružného na rozmer dĺženia.

14. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ohrev na teplotu dĺženia pásu z plastu vykonáva pri teplote tavenia kryštalickej oblasti prípadne v prechodovej oblasti od oblasti zosklovatenia do kaučukovo pružnej oblasti pomocou mikrovln.

15. Pás materiálu na výrobu obalu nasaditeľného najmä na kábelové spoje a/alebo kábelové odbočky, vo forme vyhotovenia pásu plastu vytlačeného zo zosieťovaného polyméru obsahujúceho peroxid, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pás plastu je vyrobený z vytlačovateľného materiálu, ktorý pozostáva zo zmesi s hlavnými zložkami polyetylénom 0 až 95 %, s výhodou 60 až 80 %, zmesných polymérov etylénu 0 až 99 %, s výhodou 10 až

20 %, kopolymérov etylénpropylénových alebo terpolymérov 0 až 95 %, s výhodou 5 až 20 %, sadzí 3 až 25 %, stabilizátorov a prostriedkov na ochranu proti vzplanutiu 1 až 30 %, peroxidov alebo zmesi peroxidov 0,2 až 20 %.

16. Pás materiálu podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že peroxid je pomaly reagujúci peroxid, ako napríklad hexametyl-1,2,3,5-tetraoxacyklononan (HMCN)-peroxid.

17. Pás materiálu podľa nároku 15 alebo 16, v y z n a - č u j ú c i s a t ý m, že v páse z plastu je vpracovaný hygroskopický materiál.

18. Pás materiálu podľa jedného z nárokov 15 až 17, vo forme vyhotovenia čiastočne zosieťovaného pásu z plastu po vytlačení, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že hustota siete je pri čiastočnom zosieťovaní $2 \times 10^{13}/\text{mm}^3$ až $2,5 \times 10^{11}/\text{mm}^3$.

19. Pás materiálu podľa jedného z nárokov 15 až 18, vo forme vyhotovenia pásu z plastu po vytlačení čiastočne zosieťovaného a dĺženého za studena, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že hustota siete, ktorá sa získa po dodatočnom zosieťovaní pásu plastu, sa pohybuje v oblasti $2 \times 10^{11}/\text{mm}^3$ až $5 \times 10^9/\text{mm}^3$.