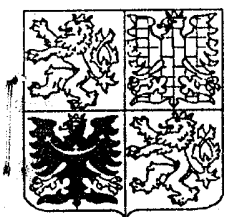


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 21.04.94
(32) 22.04.93, 09.12.93, 26.02.94
(31) 93/4313153, 93/4343166, 94/4406406
(33) DE, DE, DE
(40) 15.02.95

(21) 965-94

(13) A3

6(51)

B 29 C 61/06

B 29 C 35/02

B 29 C 35/08

B 29 B 13/08

H 02 G 15/08

// B 29 K 23:00

(71) Stewing Nachrichtentechnik GmbH & Co. KG, Berlin,
DE;

(72) Nicolai Norbert dr., Dorsten, DE;
Schwabe Thomas, Dorsten, DE;
Koppe Heinz, Gastrop Rauxel, DE;
Vogel Jürgen dr., Leuna, DE;

(54) Způsob snížení náchylnosti ke tvorbě trhlin
u tepelně zpětně nastavitelného pásu materiálu

(57) Způsob snížení náchylnosti ke tvorbě trhlin u tepelně
vratného pásu materiálu, při němž se z polymeru s předem
stanovenou hustotou zesítlí vytláčuje pás z plastu. Pás z
plastu se po svém ochlazení zahřívá za vytváření teploty
snižující se ve směru k jeho jádru a při teplotě jádra, pod
teplotou tání krystalitu částečně krystalických a krysta-
lických polymerů dluží s rozdělením orientace, vznikající
přes průřez pásu z plastu. Tímto způsobem se dá podstatně
zvýšit stálost trhliny během jednoduché a levné výroby.

0 2 2 5 8 6	00010	21. IV. 94	URAD PRŮMYŠLOVÉHO VÝVOJŮ PŘÍL.
-------------	-------	------------	---

Způsob snížení náchylnosti ke tvorbě trhlin u tepelně zpětně nastavitelného pásu materiálu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu snížení náchylnosti ke tvorbě trhlin tepelně zpětně nastavitelného pásu materiálu pro výrobu obalu, který se dá nasadit na kabelový spoj a/nebo kabelovou odbočku z pásu z plastické hmoty sestávajícího ze zesíťovatelného polymeru, podle něhož se pás z plastu vyrobí vytlačováním, zesíťuje, za tepla dluží a nakonec se v dluženém stavu ochladí.

Dosavadní stav techniky

U druhově stejných způsobů, které jsou známe například z DE-OS 38 06 660, spočívá stálý problém v tom, že je třeba zvýšit odolnost vůči trhání tepelně zpětně nastavitelné manžety popřípadě pásu materiálu. Za tím účelem sestává tepelně zpětně nastavitelná manžeta z pásu zesíťovaného polymeru, jehož jeden povrch vykazuje povlak vyrobený koextruzí z termoplastu, na kterém je nakaširována vrstva rovněž z termoplastu. Pro zvýšení odolnosti vůči trhání slouží tkanina nacházející se mezitím oběma vrstvami popřípadě v horní vrstvě. Vedle skutečnosti, že známý způsob je nákladný a drahý, dochází kromě toho k problému, že u tepelně zpětně nastavitelných pásů materiálu, do kterých je vložena tkanina, je ve srovnání s pásy materiálu bez tkaniny nutné přivádět při nasazování za tepla více tepla. Dále se známe manžety popřípadě pásy materiálu dají v nasazeném stavu v důsledku vložené tkaniny jen

těžko otevřít.

Vedle zvýšení odolnosti vůči trhání je z DE-OS 41 26 355 známa možnost, vytvořit tepelně zpětně nastavitelný pás materiálu s polymerní krycí vrstvou, tepelně stálou síťovací vrstvou a za tepla nasaditelnou vratnou vrstvou. Vratná vrstva sestává při tom ze zesíťného, dlouženého pásu materiálu, který je ve směru nasazování rozdělen pomocí dílčích řezů pronikajících pásem plastické hmoty za vytvoření oválných zděrů předem stanovené šířky. Tím zaručuje vratná vrstva společně se síťovací vrstvou odolnou vůči teplotu velkou odolnost vůči trhání pásu materiálu v pevném a i roztaveném stavu.

Z AT-E 2939 je znám způsob výroby za horka smrštitelných návlaček ze zesíťného plastu vytlačováním části návlečky při teplotě pohybující se pod teplotou síťování plastu. Při tom se kus návlečku zahřeje minimálně na teplotu síťování a následujícím rozšiřováním a současným chlazením části návlečku se vytvoří požadovaný průměr. V podrobnostech se postupuje tak, že se vytlačená část návlečku rozřeže na délku, která v podstatě odpovídá délce hotového návlečku nebo jeho mnohonásobku, přičemž rozřezané kusy návlečku se zahřejí na teplotu síťování plastu, zatím se na své vnější straně a i na své vnitřní straně pevně drží. Dále se zasíťný kus návlečku rozšiřuje při současném chlazení na požadovaný průměr návlečku kolem dokola dvou nebo více navzájem rovnoběžných, otáčejících se válců, které se navzájem opačně. Tím se mají odstranit problémy týkající se tvarové stálosti a nerovnomerného rozšíření u kusu

návlečku.

Konečně je z DE-CS 27 19 308 znám způsob výroby zesíťených smrštiteľných hadic, při kterém se materiál hadice chemicky zesítuje v oblasti nafukovací zony, ve které je průměr hadice ještě omezen na poměrně malou hodnotu. Při tom síťovací prostředek přimícháný k plastu, například peroxid, iniciuje reakci přiváděním tepla.

Vynález si klade za základní úlohu, uvést způsob výše popsaného druhu, podle něhož se dosáhne při jednoduché a levné výrobě podstatné zvýšení odolnosti vůči trhání a bezproblémové otevírání smrštěného produktu popřípadě nasazeného obalu.

Podstata vynálezu

Pro řešení této úlohy se dnuhově odpovídající způsob vyznačuje tím, že se polymer nebo směs polymerů vytlačuje při teplotě zpracování s definovanou stabilní nebo přechodnou hustotou síťování, charakterizovanou kaučukově pružným modulem a potom se získaný pás plastu ochladí, načež se pás z plastu za vytváření teploty ubývající směrem k jeho jádru nebo ke straně protilehlé zdroji tepla zahřívá a při teplotě jádra nebo strany protilehlé zdroji tepla se dluží při teplotě nižší než je teplota taveniny krystalitu částečně krystalických polymerů nebo směsi polymerů popřípadě pod teplotou zeskalnění amorfních polymerů nebo směsi polymerů s orientací přes průřez pásu z plastu. Pod orientací se rozumí vyrovnaní strukturních prvků v prostoru. Strukturní prvky při tom představují segmenty mole-

kul ,molekuly a nadstruktury jako například krystaly. Pro jednoduché stavy orientace, například jed - noosově dloužený polymerní vzorek, je prostorová poloha molekul/ molekulových segmentů dána kromě polohou těžiště válcově symetrickým rozdělením je - jich osy okolo směru dloužení. Pro ploché produkty ja - ko například smrštiteľné fólie , existuje výhodná planární orientace segmentů molekul popřípadě krysta - lů, která nemusí vždy probíhat konformě . Pro stano - vení orientací se doporučuje pochod smršťování a rentgenografická zkouška jako prakticky relevantní metoda.

Pro kvantitativní stanovení stavu orientace se s výhodou používá způsob rentgenového širokouhlového rozptylu / WAXS /. Pro kvantitativní stanovení sta - vu orientace se kontinuálně registruje intenzita difrakce rentgenového paprsku při úhlu ohybu mezi 5° až 15° , přičemž se vzorek nechá rotovat oko - lo své normály. Pro plasty se dají poznat typické roviny síťování. Pro interferenční píky jsou typi - cké kolísání intenzity , které jsou způsobeny rota - cí vzorku s normálami a které charakterizují orien - taci jednotlivých rovin síťování v částečně krysta - lické látce. Pro kvantitativní vyhodnocení ohybu rentgenového záření se jednoduše stanoví stupeň orientace podle KAST. Stupeň orientace f_x jako mí - ra pro vyrovnání normály síťovacích rovin v určitém směru vyplyne po opravě na pozadí z poměru střední intenzity h a maximální intenzity h_{max} ohnutý rent - genový paprsek :

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

Vynález vychází z poznatku, že se pouze polymery a nebo směsi polymerů s ohebným řetězcem mohou po dloužení opět smrštít a následně jsou tepelně vratné.

U těchto polymerů nebo směsí polymerů jsou molekuly přítomny v roztaveném nebo rozpuštěném stavu jako vzájemně se pronikající klubíčka. To vede k velkému počtu styků molekul navzájem a tím k zaklesnutí a vzniku smyček. Spolu se snižující se teplotou dochází ke zvýšení styků v důsledku prostorového přiblížení, popřípadě se na produktech přeměny tvoří uspořádané útvary s vyšší vazební energií mezi molekulami, jako například krystaly. Všechny tyto uvedené styky působí při určité teplotě a určitém časovém rozmezí jako zesíťování a označují se také jako přechodná zesíťování. Zatímco z prostorového uspořádání / zaklesnutí a tvorby smyček / rezultující přechodná zesíťování ukazují kontinuální změnu s teplotou, odbourávají se přechodná zesíťování, jako například krystaly, rezultující z energetických styků, při teplotě tání. Jestliže jsou relaxační doby pro odbourání přechodného zesíťování delší než nárokové doby, například doby smršťování, působí přechodná zesíťování jako stabilní chemická zesíťování a nedají se od těchto rozlišit co se týká mechanického chování již rozeznatí. Důležité proto pochopit smršťování

jsou síťování v roztaveném stavu popřípadě v oblasti teplot nad teplotou zesítnění amorfních plastů, takže pro charakterizování smršťujících se materiálů mají význam pouze zesítnění nad teplotou zesítnění popřípadě nad teplotou tání.

Dále se v rámci vynálezu vytlačují polymery nebo polymerní směsi s dostatečným počtem stabilních a přechodných zesítnění, charakterizované velikostí kaučukově pružného modulu, které leží svou relaxační dobou výše než jsou časy nárokované při později probíhajícím procesu tepelného smršťování, takže vytlačený materiál ukazuje zřetelně v roztaveném stavu vlastnosti gumově elastické.

Jako výsledek se opatřeními podle vynálezu dosáhne, že se může jednoduchým a levným způsobem vyrobit tepelně vratný pás materiálu, neboť se podle vynálezu upouští od komplikovaného vnášení materiálů zabráňujících trhání. Podstatné zvýšení odolnosti vůči trhání se oproti standardním smršťovatelným produktům dosáhne tím, že se dlouhý polymer nebo směs polymerů s předem stanovenou hustotou síťování / přechodného a stabilního síťování / , charakterizovaná kaučukově pružným modulem, a později se smršťuje, přičemž polymer nebo směs polymerů má v důsledku přiměřeně nízké teploty zesítnění přece velkou smršťovací sílu. U pásu materiálu vyrobeného podle nauky vynálezu se jedná o pás z plastu dloužený za studena, u kterého na základě teploty dloužení ležící pod teplotou tavení krystalitu popřípadě pod teplotou zesítnění, působí uspořádané oblasti, jako napří - klad krystaly, s ohledem na vzniklé rozdělení ořien-

tace přes průřez pásu z plastu jako multifunkční body zesílení. Z příslušného dloužení popřípadě prodloužení pásu z plastu rezultuje tím při konečném procesu tepelného smršťování vyšší smršťovací napětí než při teplotě dloužení nad teplotou tání krystalů. Tímto způsobem se smršťuje podle vynálezu tepelně vratný pás plastu popřípadě pás materiálu chudý ne energii, při relativně nízkých teplotách a velice rychle. Při procesu tepelného smršťování se se zvyšujícím se ohřevem se rozrušují uspořádané oblasti a krystality, redukuje se drasticky počet síťovacích bodů a smršťovací napětí se sníží na hodnotu, která odpovídá velikosti přechodných a stabilních zesílení v této teplotní a časové oblasti. Toto smršťovací napětí je potom na základě poměrně malého počtu zesílení tak malé, že další trhání trhliny postupuje jen velmi pomalu, když by se takováto trhlina měla vůbec dále trhat.

Další znaky podle vynálezu jsou uvedeny dále. Tak vynález doporučuje vytlačování polymeru nebo směsi polymerů s tak velkou molekulovou hmotností, že vyjádřeno kaučukově pružným modulem, je že přítomno během pochodu smršťování ještě dostatečně mnoho síťování, které působí jako stabilní. Existuje ale i možnost, že se hustota síťování polymeru nebo směsi polymerů před jejich vytlačováním a/nebo v průběhu jejich vytlačování a/nebo po vytlačování přiměřeně zvýší pomocí paprsků bohatých na energii a/nebo chemických prostředků jako peroxidů, sloučenin síry, fenolickými vulkanizačními systémy, urychlovači síťování samotnými nebo ve směsi nebo vzájemným spojením jednotlivých method. Podle jiného návrhu vy-

nálezu se používá částečně krystalický plast nebo směs plastů, jejichž teploty tání krystalů se pohybují nad teplotou smršťování, takže větší neroztavené krystaly působí jako stabilní zesíťení.

S výhodou se používá polymer nebo směs polymerů se síťovací hustotou, charakterizovanou kaučukově pružným modulem v rozmezí 10^{-4} N/mm² až 10 N/mm². měřicí technika stanovení hustoty zesíťení je ve velké míře závislá jak u přechodného zesíťení tak i stabilního zesíťení na měřicí metodě.

Pro měřicí techniku stanovení zesíťení je známa řada method. Technicky nejdůležitější metody jsou vyjmenovány dále.

mechanická měření	.. rovnovážná zkouška tahem
	.. tepelné vytvrzování
botnání	.. rovnovážné botnání
	.. podíl gelu

Pro stanovení přechodného zesíťení jsou známy následující metody :

mechanické měření	.. statický modul, s výhodou v tahu
	.. dynamický modul, s výhodou při zajištění
	.. maximální stupeň prodloužení
měření viskozity	
stanovení průměru klubiček	

Dobrá shoda u přechodných zesílení stanovených rozdílnými metodami se dosáhne vždy tehdy, když zkušební metoda dobře souhlasí s praktickým zatížením. Pro případ jednoosového dloužení, který je zde znázorněn, popřípadě pro jednoosové smršťování, které je zde rovněž znázorněno, se proto používá tahový modul pro charakterizaci.

Pro stanovení kaučukové pružného modulu z reologických pokusů tažnosti, se používá reometr podle Meisnerova principu. Vedle stanovení souvislostí mezi napětím a celkovým prodloužením, stanovuje se smršťováním jednotlivých těles vzorků s rozdílným celkovým prodloužením reversibilní podíl prodloužení.

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

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

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

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

Vycházejí od těchto naměřených veličin, dovoluje nanesení napětí vůči reversibilnímu / pružnému / prodloužení v v kaučukové pružné míře deformace

$\lambda^2 - \lambda^{-1}$ stanovení kaučukové pružného modulu. Nepřehlídějí k oblasti menších prodloužení, vyplývá - v souladu s teorií - lineární průběh napětí s reversibilním prodloužením.

Pro zjištění hodnot modulu závislých na prodloužení, se extrapolovalo na rychlost prodloužení $\dot{\epsilon} = 0$.

Za použití následující rovnice /2/ se může potom

určit kaučukově pružný modul E_k :

$$E_k = \frac{\sigma_w}{\lambda_{rev}^2 - \lambda_{rev}^{-1}} \dot{\epsilon} \Rightarrow /2/$$

σ_w = pravé napětí

$\dot{\epsilon}$ = rychlost dloužení

E_k = kaučukově pružný modul

V předloženém případě σ_w jako měřicí metoda používá zkouška na tah s extrapolací odtahování od nuly a oddělení účinky plynulosti. Jako míra pro hustotu zesítnění se používá kaučukově pružný modul při zkušební teplotě 150 °C.

Dále pamatuje vynález na to, aby se pás z plastu po svém vytlačení neúplně nebo úplně ochladil. Neúplné ochlazení asi na 60 ° až 70 °C je například dáno potom, když se pás z plastu co možná nejdříve dále zpracovává, zatím co úplné ochlazení je ochlazení na teplotu místnosti, když se pás z plastu před svým dalším zpracováním například ještě meziskladuje. V průběhu dalšího zpracování pamatuje vynález na to, aby se vytlačený pás z plastu ohřál na jedné straně nebo na obou stranách, aby se vytvořila teplota snižující se ve směru k jádru nebo ke straně odvrácené od zdroje tepla. Takovéto ohřívání se zpravidla provádí při teplotě která je vyšší o 5 ° až 50 °C než teplota tání krystalů částečně krystalické polymerní složky, tek-

že relaxace orientací ,vytvořených v důsledku pocho-
du dloužení, na ohřátém povrchu nebo ohřátých povr-
chách / ohřátých plochách / pásu z plastu až na hod-
notu hodnot napětí vytvořených stabilními zesíťeními.
Tím se dále snižuje náchylnost k tvorbě trhlin.

Podle jednoho návrhu vynálezu, který má samostat-
ný význam, je u pásu z plastu, který obsahuje peroxid,
sestávajícím ze zesíťovatelného polymeru pamatováno
na to, aby se pás z plastu vytlačoval při teplotě
nižší než je reakční teplota peroxidu nebo peroxidů,
aby se pás z plastu potom částečně zesítil a při te-
plotě nižší než je teplota tání krystalitu popřípadě
v přechodové oblasti od oblasti zesíťování k oblasti
kaučukové pružnosti , se částečně zesíťovaný pás z pla-
stu dloužil za studena , a aby se pás z plastu nako-
nec teprve při pozdějším procesu tepelného smrštění
se při dokončení výroby zesítil. I takto se dosáhne,
možnosti vyrobit jednoduchým a levným způsobem tepel-
ně vratný pás materiálu, neboť se podle vynálezu upu-
stí od komplikovaného vnášení materiálů bránících
vytvoření trhlin. Podstatné zvýšení odolnosti vůči
trhání oproti standardním smršťovatelným produktům
se dosáhne tím, že se smrští relativně málo zesíťovaný
plast, který ale v důsledku přiměřeně nízké teploty
dloužení má ale vylbu smršťovací sílu. Při tom se
zesíťování může provádět pomocí záření, pomocí peroxidu
ve směsi různých peroxidů s rychlou a úplnou reakcí,
popřípadě pouze pomocí jednoho pomalureagujícího pe-
roxidu, který reaguje pouze zčásti, pomocí směsi pero-
xidu a silanu a příslušným skladováním za tepla a

přístupu vlhkosti. Hustota chemických zesíťení, vypočítaná z napětí při smrštění popřípadě z Hot-Set- měření se pohybuje pro částečně zesíťený materiál v oblasti $2 \times 10^{13}/\text{mm}^3$ až $2,5 \times 10^{11}/\text{mm}^3$.

/ pod pojmem " chemické zesíťení " se rozumí spojení hlavních valencí dvou nebo více molekul, zatím co pod pojmem " fyzikální zesíťení " se rozumí zaklesnutí a/nebo vytvoření smyček popřípadě spojení vedlejších valencí, jako například krystalů/. U ideálního kaučuku existuje přímá souvislost hustoty zesíťení a rezultujícího tahového napětí popřípadě napětí ze smrštění. Chemicky zesíťené polymery se chovají dostatečně daleko nad teplotou zesíťení popřípadě teplotou tání téměř kaučukově pružně. Právě napětí se vypočítá

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

σ_w právě napětí [síla /skutečná plocha]

E_K kaučukově pružný modul

λ stupeň dloužení

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

L_0 = délka před deformací

L_1 = délka po deformaci

$$E_K = 3NkT$$

k = Boltzmannova konstanta

T = absolutní teplota

N = hustota sítě

Průběh napětí ze smrštění, k němuž dochází u materiálu dloouženého za studena ve srovnání s materiálem dloouženým nad teplotou tání, se dá vysvětliti tak, že při teplotě dlooužení, která se pohybuje pod teplotou tání krystalů popřípadě v přechodové oblasti od skelného stavu ke kaučukově pružnému stavu, působí uspořádané oblasti popřípadě krystality jako multifunkční bodě zesíťení. Z příslušného dlooužení popřípadě prodloužení pásu z plastu rezultuje tak v procesu ukončení tepelného smršťování vyšší napětí ze smrštění než v roztaveném stavu, to znamená, když se dloouží při teplotě na dteplotou tání krystalitu. Tímto způsobem se smršťuje pás z plastu tepelně vratný podle vynálezu velice rychle. Při procesu tepelného smršťování se se zvyšujícím se ohřevem rozrušují uspořádané oblasti popřípadě krystality a napětí ze smrštění se snižuje na hodnotu, která odpovídá chemickému zesíťení. Toto napětí, které potom rezultuje samo z chemického zesíťení, je na základě minimálního zesíťení tak malé, že další trhání trhliny, pokud k němu vůbec dojde, postupuje velice pomalu. Během procesu tepelného smršťování se nezreagovaným peroxidem vybuduje druhá stabilní síť, která fixuje nasazený obal a působí proti tvorbě trhlin popřípadě zabráňuje rozšiřování trhliny.

Dále je pamatováno na to, aby vytlačovaný materiál sestával s výhodou ze směsi s hlavními složkami polyethylenem /PE/ / O až 95 % / , směsnými polymery ethylenu, jako například EVA, EMA, směsnými polymery fluoru, směsnými polymery chloru nebo podobně /O až 95 % / ethylén/propylenovým kopolymerem popřípadě

terpolymerem /EPM/EPDM/ 0 až 95 %, sazemi 3 až 25 %, stabilizátory a prostředky zabraňujícími vzplanutí 1 až 20 % a peroxidem , například hexamethyl-1,2,3-5-tetraoxycyklononan/HMCN /-peroxidem, popřípadě směsí s jinými rychle reagujícími peroxidy, jako například dikumylperoxidy. Dále je pamatováno na to, aby se peroxid vpracoval s výhodou během přidávání hlavních složek nebo do přidaného vytlačovacího materiálu . Při tom se může používat i směs peroxidů s různými reakčními teplotami. Částečné zesítnění pásu z plstů se může provádět zářením , u peroxidů pomocí solné lázně nebo v páře a/ nebo pomocí silanů, přičemž hustota sítě popřípadě stupeň zesítnění při daném množství peroxidu se dá nastavit pomocí doby průchodu solné lázně/parní lázně a teplotou. Částečné zesítnění se může provádět i v rámci kalibrace s ohřevem natřeného povrchu, popřípadě mikrovlnným ohřevem a současně chlazením. U silan-peroxidových směsí se to děje v zahřáté vodní lázni. Při tom se hustota zesítnění a/nebo napětí ze smrštění určuje při teplotě pro polyethylen 200 °C a pro směsi plastů jako například ethylen/propylenových při teplotách, které jsou o 80 °C vyšší než je teplota tání krystalitu , ze zkoušky na tah nebo ze zkoušky relaxace. Kromě toho je pamatováno na to, aby částečně zesítněný pás z plastů se ohřál v temperované kapalině, jako například v oleji, směsích olejů nebo podobně , nebo například mikrovlnami na teplotu pod teplotou tání krystalitu , to znamená pod teplotu tání krystalické oblasti, popřípadě v přechodové oblasti od skelného stavu ke kaučukově pružnému stavu , a dloužil se na rozměr dloužení. Konečné

zasíťení pásu z plastu,dlouženého za studena,při procesu tepelného smršťování se provádí s výhodou v závislosti na čase a teplotě tepelného zpracování při daném množství peroxidu podle míry indikace indikátoru na povrchu pásu z plastu.

Předmětem vynálezu je i pás materiálu pro výrobu obalu nasaditelného zejména na kabelové spoje a/nebo kabelové odbočky ,s formou provedení peroxid obsahujícího a vytlačeného plastového pásu ze zesíťovatelného polymeru,který se vyznačuje tím, že pás z plastu je vyroben z vytlačovacího materiálu,který sestává ze směsi s hlavními složkami 0 až 95 %, s výhodou 60 až 80 %,směsných polymerů ethylenu 0 až 95 % , s výhodou 10 až 20 %, ethylenpropylenových kopolymerů nebo terpolymerů 0 až 95 % , s výhodou 5 až 20 % , sazí 3 až 25 %, stabilizátorů a prostředků zabráňujících vzplanutí 1 až 20 %, peroxidu nebo směsí peroxidů 0,2 až 20 %. Tímto způsobem je dán k dispozici pás materiálu popřípadě pás z plastu, z materiálu,který se dá snadno částečně zesíťovat a za studena dloužit, takže je k dispozici tepelně vratný pás materiálu,jehož dodatečné zesíťení může proběhnout teprve při pozdějším procesu tepelného smršťování. Částečné zesíťení se podaří pomocí pomalu reagujícího peroxidu ve směsi s různými peroxidy s rychlou a účinnou reakcí s ohledem na příslušné sřadové v teple a za přístupu vlhkosti. Do té míry dochází k "chemickému zesíťení ",pod nímž se rozumí spojení hlavních valencí dvou nebo více molekul. Chemicky zesíťené polymery se chovají dostatečně daleko nad teplotou zeskelnění popřípadě teplotou tání kry-

stalitu téměř jako kaučukově pružné. Během procesu tepelného smršťování se nezreagovaným peroxidem vybudoje další stabilní zesílení, které fixuje nasazený obal a působí proti vzniku trhlin a zabraňuje rozšiřování trhlin. V každém případě se dá podle vynálezu vyrobit z pásu materiálu nebo z pásu z plastu tepelně vratný pás materiálu, který se i bez komplikovaného vnášení materiálů zabráňujících tvorbě trhlin vyznačuje zřetelně sníženým sklonem k tvorbě trhlin popřípadě podstatně zvýšenou odolností proti tvorbě trhlin. To se podaří poměrně jednoduchým a levným způsobem.

Dále je pamatováno na to, aby se jako peroxid mohl použít pomalu reagující peroxid, jako napří - klad hexamethyl-1,2,3,5-tetraoxacyklononan/HMCN /- peroxid popřípadě směs s jinými rychle reagujícími peroxidy, jako například dikumylperoxidy. Dále je pamatováno na to, aby se peroxid vpracovával s výhodou během přidávání hlavních složek nebo do přidaného vytlačovacího materiálu. Při tom se může provádět i vpracování hygroskopického materiálu. Částečné zesílení pásu z plastu, podle vynálezu se může s ohledem na peroxid popřípadě směs peroxidů provádět pomocí solné lázně nebo v páře, přičemž hustota zesílení popřípadě stupeň zesílení se při daném množství peroxidu může nastavit dobou prů - chozu solné lázně/ parní lázně/ a pomocí teploty. Při tom se hustota zesílení a/nebo napětí ze smrštění určuje při teplotě zkoušky pro polyethylen

200 °C pro směs plastů jako například ethylen/propylenových , při teplotách, které se pohybují o 80 °C výše než je teplota tání krystalitu, ze zkoušky na tah a zkoušky relaxace . U pásu materiálu popřípadě pásu z plastu podle vynálezu může například hustota zesíťení při částečném zesíťení činit $2 \times 10^{13}/\text{mm}^3$ až $2,5 \times 10^{11}/\text{mm}^3$. Kromě toho může hustota sítě , která se docílí podatečným zesíťením pásu z plastu, který je po vytlačení částečně zesíťován, a dloužen za studena , ležet v oblasti $2 \times 10^{11}/\text{mm}^3$ až $5 \times 10^9/\text{mm}^3$.

Příklady provedení vynálezu

Dále je vynález blíže vysvětlen pomocí příkladu:

Jako výchozí materiál se použije směs dvou polymerů, které dohromady spolu tvoří 89 % celkového materiálu, s 11 % urychlovače síťování, prostředkem pro ochranu proti vzplanutí a stabilizátory. Směs polymerů sestává z 80 % polyethylenu s nižší hustotou a z 20 % ethylenvinylacetátu. Veškerý materiál se smísí se všemi přísadami a granuluje. Po předběžné zkoušce se granulát zesítí gamma paprsky tak, že kaučukově pružný modul leží v oblasti $1,5 \text{ až } 10^{-3} \text{ N/mm}^3$. Vytlačování takto zesíťeného granulátu se provádí při teplotě 210 °C a šnekovou konstrukcí s velmi malým stříhem. Pás z plastu nebo podobný profil se kalibruje a ochladí se na teplotu místnosti. Potom se provádí dloužení pásu z plastu. Pro dloužení se pás z plastu ohřívá teplometem z jedné strany na povrchu na povrchovou teplotu 240 °C a nataví se povrchově na tloušťku 0,8 mm. Dloužení samotné se provádí bez

dalšího přívodu tepla při teplotě spodní strany pásu z plastu 70 °C na požadovaný stupeň dloužení. Po dloužení se pás z plastu popřípadě nyní pás tepelně vratného materiálu nebo manžeta pro obalení kabelových spojů a/nebo kabelových odboček se ochladí a dokončí se výroba.

č.j.	1022586
došlo	21. IV. 94
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	PŘÍL.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob snížení náchylnosti ke tvorbě trhlin tepelně vratného pásu materiálu pro výrobu obalu , který se dá nasadit na kabelové spoje a/nebo kabelové odbočky , z pásu plastické hmoty , sestávajícího ze zesíťovatelného polymeru, podle něhož se pás z plastu vyrobí vytlačováním, zesítuje , za tepla dloouží a nakonec se v dloouženém stavu ochladí , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se polymer nebo směs polymerů vytlačuje při teplotě zpracování s definovanou stabilní nebo přechodnou hustotou síťování , charakterizovanou kaučukově pružným modulem a potom se získaný pás z plastu ochladí , načež se pás z plastu za vytváření teploty snižující se směrem k jeho jádru nebo ke straně protilehlé zdroji tepla a při teplotě jádra nebo strany protilehlé zdroji tepla se dloouží při teplotě nižší než je teplota taveniny krystalitu částečně krystalických polymerů nebo směsi polymerů, popřípadě pod teplotou zeskelnění amorfních polymerů nebo směsi polymerů s orientací přes průřez pásu z plastu.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se polymer nebo směs polymerů vytlačuje s tak vysokou molekulární hmotností, že se vyrobí během pochodu smršťování dostatečně mnoho ještě stabilně působících zesíťení.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2 , v y z n a č u -

j í c í s e t í m , že hustota zesítní polymere-
ru nebo směsi polymerů zvýší před jejich vytlačová-
ním a/nebo během jejich vytlačování a/nebo po je-
jich vytlačování pomocí energeticky bohatých paprsků
a/nebo chemických prostředků jako peroxidů , slouče-
nin síry, fenolických vulkanizačních systémů , ury -
chlovačů zesítní samotných nebo ve směsi nebo po -
mocí spojení jednotlivých method navzájem.

4. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 3 , v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že se používá
polymer nebo směs polymerů s kaučukově pružným mo -
dulem v oblasti 10^{-4} N/ mm³ až 10 N/ mm³ jako mí -
rou hustoty zesítní.

5. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 4 , v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že se pás z pla-
stu po svém vytlačení neúplně nebo úplně ochladí.

6. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 5 , v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že vytlačený
pás z plastu se ohřívá na jedné nebo obou stranách,
aby se vyrobila teplota snižující se ve směru k já-
dru nebo ke straně protilehlé zdroji tepla.

7. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 6, podle
nichž pás z plastu sestávající ze síťovatelného po-
lymeru, obsahuje peroxid, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že se pás plastu vytlačuje při teplotě
pod reakční teplotou peroxidu nebo peroxidů, načež
se pás z plastu částečně zesítí a při teplotě pod
teplotou tání krystalitu popřípadě v přechodové ob-
lasti od oblasti zesítnění ke kaučukově pružné ob-

27 VII 94	DOŠLO	39642	č.j.
URAD SPRÁVNÍHO VLASTNICTVÍ PRŮM.			
-21-			

lasti se částečně zesítěný pás z plastu za studena dlouží a nakonec se pás z plastu až při později probíhajícím procesu tepelného smršťování dosítuje.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že se používá směs peroxidů s rozdílnými reakčními teplotami a rozdílným reakčním časem.

9. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že se částečné zesítení provede paprsky nebo peroxidy a/nebo silany.

10. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že pás z plastu se částečně zesítuje peroxidem v solné lázni, nebo pod párou, přičemž hustota sítě popřípadě stupeň zesítení je při daném množství peroxidu nastavitelný časem průchodu a teplotou.

11. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že částečné zesítení peroxidem se provádí v rámci kalibrace s ohřevem namazání povrchu.

12. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že dodatečné zesítení peroxidem se provádí mikrovlnným ohřevem a současným chlazením povrchu.

13. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že se částečně zesítěný pás z plastu dlouží v temperované kapalině jako oleji, směsi olejů nebo podobně na teplotu pod teplotou tání krystalitu popřípadě v přechodové oblasti od stavu zesítkování do stavu kaučukově pružného na rozměr dlou-

h

žení.

14. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í - c í s e t í m , že se ohřev na teplotu dloužení pásu z plastu provádí při teplotě tání krystalické oblasti popřípadě v přechodové oblasti od oblasti zesklenní do kaučukové pružné oblasti pomocí mikrovln.

15. Pás materiálu pro výrobu obalu nasaditelného zejména na kabelové spoje a/nebo kabelové odbočky, ve formě provedení pásu plastu vytlačeného ~~z~~ zesyťovatelného polymeru a obsahujícího peroxid, v y z n a č u j í c í s e t í m , že pás plastu je vyroben z vytlačovatelného materiálu, který sestává ze směsi s hlavními složkami polyethylenem 0 až 95 %, s výhodou 60 až 80 %, směsných polymerů ethylenu 0 až 95 %, s výhodou 10 až 20 %, kopolymerů ethylenpropylenových nebo terpolymerů 0 až 95 %, s výhodou 5 až 20 %, sazí 3 až 25 %, stabilizátorů a prostředku na ochranu proti vzplanutí 1 až 30 %, peroxidu nebo směsi peroxidů 0,2 až 20 %.

16. Pás materiálu podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m , že peroxid je pomalu reagující peroxid, jako například hexamethyl-1,2,3,5-tetraoxacyklononan /HMCN /-peroxid.

17. Pás materiálu podle nároku 15 nebo 16 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že v pásu z plastu je vpracován hygroskopický materiál.

18. Pás materiálu podle jednoho z nároků 15 až

17 , ve formě provedení částečně zesíťného pásu z plastu po vytlačení , v y z n a č u j í c í s e t í m , že hustota sítě činí při částeném zesíťnění $2 \times 10^{13}/\text{mm}^3$ až $2,5 \times 10^{11}/\text{mm}^3$.

19. Pás materiálu podle jednoho z nároků 15 až 18, ve formě provedení pásu z plastu po vytlačení částečně zesíťného a dlouženého za studena, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hustota sítě, která se získá po dodatečném zesíťnění pásu plastu, se pohybuje v oblasti $2 \times 10^{11}/\text{mm}^3$ až $5 \times 10^9/\text{mm}^3$.

h