

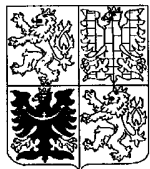
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 4127

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.11.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **20.11.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19853545**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.09.2000**
(Věstník č. 9/2000)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 77/00

F 16 L 11/04

(71) Přihlašovatel:

DEGUSSA-HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT,
Frankfurt, DE;

(72) Původce:

Beuth Reinhard, Marl, DE;
Farges Olivier, Marl, DE;
Kaiser Harald Dr., Marl, DE;
Schlobohm Michael Dr., Haltern, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Ohebná trubka a způsob její výroby

(57) Anotace:

Ohebná trubka sestává ve vnitřní oblasti stěny z formovací hmoty, která obsahuje v podstatě následující složky : I) 40 až 80 dílů hmotn. polyamidu a II) 60 až 20 dílů hmotn. elastického polymeru, jehož hlavní řetězce sestávají v podstatě jen z atomů uhlíku, přičemž se díly hmotn. I) a II) sčítají do 100, má snížený obsah extrahovatelných složek a hodí se proto zejména pro vedení ostříkovačů skleněných tabulí. Při způsobu výroby se formovací hmota vytlačuje nebo koextruduje.

CZ 1999 - 4127 A3

Ohebná trubka a způsob její výroby

Oblast techniky

Předmětem vynálezu je ohebná trubka vysokou rozměrovou stálostí, dobrou vratnou schopností a dobrou odolností vůči médiím, jejíž vnitřní oblast je z materiálu, který obsahuje jen málo extrahovatelných složek. Pojem "trubka" může zde a dále znamenat i "hadici".

Dosavadní stav techniky

Pro mnoho použití, například v sektoru motorových vozidel, se u trubek požaduje vysoká ohebnost. Jako příklad lze uvést trubky pro zařízení na mytí skla, které se často vyrábějí ze změkčeného PVC /G. Walter, Kunststoffe und Elastomere in Kraftfahrzeugen, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart 1985, strana 187 ff./. Během delší doby používání ztrácí ale tento materiál změkčovadlo extrakcí popřípadě vyhořením, tím se stává neohebným, zkřehne a má sklon ke vzniku trhlinek působením pnutí. Kromě toho není tento materiál dostatečně odolný vůči tuhým mazivům, olejům a pohonným látkám, kromě toho má ten nedostatek, že schopnost připojování trubek, vyrobených z tohoto materiálu, k jiným komponentům systému je neuspokojivá.

Kombinace vlastností pro takovéto použití, tedy vysoké ohebnosti a odolnosti co se týká vícenásobného ohybu, dobré rozměrové stálosti, dobrého vratného chování, dobré odolnosti vůči médiím /zejména vůči tuhým mazivům, olejům a pohonným látkám/

stejně tak jako dobré připojitelnosti k jiným komponentům systému, se až dosud nejbližší dosáhla pomocí blokových amidů polyetherů. Ovšem v praxi stále docházelo k tomu, že vodně-alkoholické médiu, dopravované takovými trubkami, extrahovalo z materiálu trubky složky, uvolněné složky vedly potom k ucpání trysek nebo k usazeninám popřípadě optickým nedostatkům po odpaření mycích kapalin na smáčených površích.

Úloha předloženého vynálezu spočívala proto v tom, dát k dispozici ohebné trubky jako vedení pro vodné, vodně-alkoholické nebo čistě alkoholické kapaliny z materiálu, který má sice výše uvedené výhodné vlastnosti, ale má zřetelně snížený podíl extrahovatelných složek.

Podstata vynálezu

Tato úloha je vyřešena trubicí, která při nejmenším ve vnitřní oblasti stěny je z formovací hmoty, která obsahuje v podstatě následující složky:

- I. 40 až 80 dílů hmotn., s výhodou 40 až 70 dílů hmotn. polyamidu a
 - II. 60 až 20 dílů hmotn., s výhodou 60 až 30 dílů hmotn. elastického polymeru, jehož hlavní řetězce jsou v podstatě jen z atomů uhlíku,
- Přičemž se díly hmotn. I a II sčítají do 100.

Ve výhodné formě provedení obsahuje elastický polymer funkční skupiny, které umožňují navázání na polyamid.

V další výhodné formě provedení obsahuje formovací hmota maximálně 2 % hmotn., s výhodou maximálně 1,6 % hmotn., nejvýhodněji maximálně 1,4 % hmotn. a úplně nejvýhodněji maximálně 1,2 % hmotn. extrahovatelných složek, měřeno dále popsanou methodou. Předmětem vynálezu jsou rovněž odpovídající formovací hmoty.

Vynález má být dále blíže vysvětlen.

Polyamidy ve smyslu tohoto vynálezu jsou vysokomolekulární sloučeniny, které mají ve svém hlavním řetězci vazby $-CO-NH-$. Tyto se zpravidla získávají z diaminů a dikarboxylových kyselin nebo z aminokarboxylových kyselin polykondenzací nebo z laktamů polymerací. V úvahu přichází všechny polyamidy, které se mohou zahříváním tavit. Příklady vhodných polyamidů jsou PA 46, PA 6, PA 66, PA 610, PA 1010, PA 612, PA 1012, PA 11, PA 12, PA 1212 stejně tak jako amorfní kopolyamidy jako PA 6,3-T. Rovněž se mohou používat směsi různých polyamidů, stejně tak jako odpovídající kopolyamidy. Takovéto polyamidy, směsi, kopolyamidy stejně tak jako vhodné způsoby výroby jsou známy ze stavu techniky.

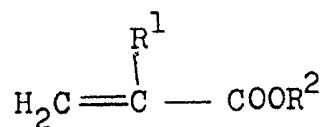
Používané elastické polymery se vyrábí polymerací sloučenin, které mají olefinickou dvojnou vazbu nebo dvě spolu konjugované olefinické dvojně vazby. Elastické polymery, které se vyrábí polykondenzací, jako například polyesteretheramidy, polyetherestery nebo polyurethanelastomery, mohou být dále obsaženy v podřadných množstvích, pokud tím extrahovatelný podíl zůstane ve výše uvedeném rozmezí.

Elastické polymery, používané podle vynálezu, se mohou vybrat například z následujících tříd sloučenin:

a/ ethylen/ C_3 až C_{12} - α -olefin-kopolymerů se 20 až 96, s výhodou 25 až 85 % hmotn. ethylenu. Jako C_3 až C_{12} - α -olefin se může použít například propen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-okten, 1-decen nebo 1-dodecen. Typické příklady těchto je například ethylenpropylenový kaučuk, stejně tak jako LLDPE.

b/ Ethylen/ C_3 až C_{12} - α -olefin/ nekonjugovaný dien terpolymerů se 20 až 85, s výhodou 25 až 75 % hmotn. ethylenu až maximálně asi 10 % hmotn. nekonjugovaného dienu jako bicyklo/2.2.1/heptadien, hexadien-1,4, dicyklopentadien nebo zejména 5-ethyliden-norbornen. Jako C_3 až C_{12} - α -olefin jsou vhodné stejné sloučeniny, které byly výše popsány pod a/. Výroba těchto terpolymerů, stejně tak jako pod a/ popsaných kopolymerů pomocí Ziegler-Natta katalyzátoru patří ke stavu techniky.

c/ kopolymery ethylen/akrylátu s
50 až 94 % hmotn. ethylenu,
6 až 50 % hmotn. akrylátu obecného vzorce



s R^1 = H nebo C_1 - C_{12} -alkyl, například methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, i-butyl, sek. butyl, n-pentyl, n-hexyl a

$R^2 = C_1$ až C_{12} -alkyl, jako byl popsán pod R^1 , jakož i například ethylhexyl, nebo alkylová skupina, která nese jednu epoxidovou skupinu, jako například glycidylový zbytek,

0 až 50 % hmotn. jiných kopolymerů, jako například C_3 až C_{12} -olefin, jak je popsáno pod a/, styren, nenasycená monokarboxylová nebo dikarboxylová kyselina, jako například kyseliny akrylová, kyselina methakrylová, kyseliny maleinové, monobutyl-ester kyseliny maleinové nebo kyselina itakonová, nenasycený anhydrid kyseliny dikarboxylové, jako například anhydrid kyseliny maleinové nebo anhydrid kyseliny itakonové, nenasycený oxazolin, jako například vinyloxazolin nebo isopropenyloxazolin, dále nenasycený silan, jako například vinyltrimethoxysilan, vinyl-tris/2-methoxyethoxy/silan, 3-methakryloxypropyltrimethoxysilan nebo 3-methakryloxypropyltriethoxysilan.

Výroba takovýchto kopolymerů ethylen/akrylátu radikálovou polymerací představuje stav techniky.

d/ blokové kopolymery styren-ethylen/buten-styren /SEBS/, které se dají získat hydrogenací blokových kopolymerů styren-butadien-styrenu.

e/ Polyalkenyleny, které se mohou vyrábět polymerací s otevřeným kruhem nebo rozšiřujícím kruhem cykloalkenů / viz K.J. Ivin, T. Saegusa "Ring-opening Polymerisation", vol. 1, Elsevier Appl. Sci. Publishers, London, zejména strany 121 až 183 /1984/. Z těchto jsou výhodné polyoktenyly /srovn.

A, Draxler, Kautschuk + Gummi, Kunststoff 1981,
strany 185 až 190/.

f/ LPDE / vysokotlaký polyethylen/

V rámci vynálezu se mohou používat i směsi různých elastických polymerů, například směsi jednoho nebo několika polymerů, popsanych pod a/ až f/ s polyoktenyly.

Jak ukazují výše uvedené vývody, má elastický polymer minimálně elasticitu LLDPE s 96 % hmotn. ethyleny a je v tomto případě měkkým termoplastem. V nejčastějších případech má ale charakteristiky elastomeru.

Funkční skupiny, obsažené s výhodou v elastickém polymeru

- mohou se vnést buď pomocí nenasycených monomerů, které jsou vpolymerovány do hlavního řetězce, jako je tomu u polymerů pod c/, nebo mohou být také vneseny pomocí nenasycených monomerů, které jsou na polymer tepelně nebo radikálově naroubovány. Jako funkční skupiny, které umožňují navázání na polyamid, se hodí zejména skupiny karboxylové kyseliny, skupiny anhydridu kyseliny, imidové skupiny, epoxidové skupiny, oxazolinové skupiny nebo trialkoxysilanové skupiny. Naroubování nenasycených funkčních sloučenin na polymery patří ke známému stavu techniky, v obchodě lze získat velký počet vhodných produktů.

Vedle složek, uvedených pod I a II může formovací hmota obsahovat ještě menší množství přísad, které jsou zapotřebí pro nastavení určitých vlastností. Jejich příklady jsou pigmenty popřípadě plniva,

jako saze, oxid titaničitý, sirník zinečnatý, silikáty nebo uhličitany, pomocné prostředky pro zpracování, jako vosky, stearát zinečnatý nebo stearát vápenatý, ochranné látky proti ohni jako hydroxid hořečnatý, hydroxid hlinitý nebo melamincyanurát, uhlíková vlákna, grafitové fibrily, antioxidanty jako stabilizátory UV. Ve všech případech je nutné dbát na to, aby přísady přispívaly co nejméně k tomu, aby byly extrahovatelným podílem.

Obsah extrahovatelných složek se určuje osmihodinovou extrakcí granulátu horkým 100% ethanolem za podmínek zpětného toku.

Trubky podle vynálezu jsou s výhodou vytvarovány jednovrstvé, to znamená, že sestávají po celém průřezu z formovací hmoty odpovídající nárokům. V tomto případě se mohou vyrábět zejména jednoduše vytlačováním. Pro zvláštní účely použití může být ale výhodné, když se vyrobí dvou nebo několikavrstvé, přičemž nejvnitřnější vrstva je z tvářecí hmoty odpovídající nárokům, přičemž se ve směru ven připojí jedna nebo několik vrstev z jiných materiálů, například z jiným způsobem rázovou houževnatostí vybavených polyamidových tvářecích hmot, polyetheresteramidu nebo nitrilového kaučuku. Důležité je jen to, aby nejvnitřnější vrstva, která se dostává do styku s dopravovaným médiem, byla z tvarovací hmoty podle nároků. Několikavrstvé trubky se vyrábí známým způsobem koextrusí.

Podle podmínek účelu použití je Modul E tažení, který zde slouží jako míra ohebnosti, obvykle v rozmezí mezi 200 až 950 N/mm², měřeno podle DIN EN ISO 527/1A.

Doplňková ohebnost se může dosáhnout tehdy, když je trubka zvlněna buď v dílčích oblastech nebo, když je celá zvlněná. Výroba zvlněných trubek patří ke stavu techniky.

Trubky podle vynálezu se používají tam, kde se dopravují vodné, vodně alkoholické nebo alkoholické nebo podobné kapaliny, které vyvíjejí extrakční účinek na polyamidy popřípadě polyesteretheramidy. Jejich příklady jsou vedení ostřikovačů na mytí skleněných tabulí motorových vozidel, stejně tak jako vedení pro mycí systémy světlometů. Vedle sníženého obsahu extrahovatelných složek mají tyto i tu výhodu, že mají značně zlepšenou rázovou houževnatost za nízkých teplot, stejně tak jako to, že mají vyšší ohebnost.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je dále blíže vysvětlen pomocí příkladů:

Srovnávací příklad 1

Z formovací hmoty s následujícím složením

99 % hmotn. polyetheresteramidu, vyrobeného z
 76,3 dílů hmotn. laktamu kyseliny laurové,
 18,8 dílů hmotn. polytetramethylenglykolu
 a 4,2 dílů hmotn. kyseliny dodekanové a
 0,5 % hmotn. sazí stejně tak jako
 0,2 % hmotn. stabilizátoru /IRGANOX^R245/

se vyrobí trubky s rozměrem 5 mm x 1 mm / tloušťka stěny 1 mm, vnitřní průměr 5 mm/ vytlačováním.

Jak výchozí granulát, tak i na dorobno rozřezaná.

trubka se potom extrahovaly v extraktoru firmy TECA-TOR, Modell Sextec HTG následujícím způsobem:

Asi 2 g granulátu popřípadě na drobno rozřezané trubky byly přesně odváženy na analytických vahách s přesností na 0,001 g a bez ztráty přeneseny do extrakční patrony. Do předlohy se dalo 50 ml ethanolu spolu s varnými kamínky. Granulát popřípadě trubka se nyní extrahoval při počáteční teplotě termostatu 160°C nejdříve 7,5 hodiny při "stupni varu" a potom 30 minut při "stupni vymývání". Potom se granulát popřípadě trubka nechal ochladit, extrakční patrona se postavila do kádinky a 16 hodin se sušila ve vakupvé sušárně při 130°C . Po usušení se kádinka spolu s obsahem dala do exikátoru a asi 3 hodiny se ochlazovala na teplotu místnosti.

Pro zjištění úbytku hmotnosti se nyní extrahovaný granulát popřípadě trubka opět zvažily bez patrony. Úbytek hmotnosti byl podle dvou analýz u granulátu 2,4 % hmotn. a u trubky 2,5 % hmotn.

Trubky byly u motorových vozidel vestavěny do ostřikovačů, potom byly nádržky ostřikovačů naplněny směsí ethanolu/vody v poměru 1:1. Tato kapalina rozpustila extrahovatelné složky instalovaných trubek, uvolněné podíly složek vedle potom, zejména po delším stání vozidla, k ucpání trysek.

Příklad 1

Pomocí míchání tavenin následujících složek byla vyrobena formovací hmota:

50 dílů hmotn. polyamidu 12, $\eta_{rel} = 1,9$
 50 dílů hmotn. EXXELOR^R VA 1801 / ethylen/propyleno-
 vý kaučuk, sestávající asi ze 2/3 ethylenu
 a asi 1/3 propenu, funkcionalizovaný doplň-
 kově asi 1 % hmotn. anhydridu kyseliny malei-
 nové/

0,5 dílů hmotn. sazí

0,5 dílů hmotn. stabilizátoru IRGANOX^R 245

Extrakce granulátu poskytla ztrátu hmotnosti
 1,4 %, což odpovídá 1,4 % hmotn. extrahovatelných po-
 dílů.

Z formovací hmoty byly vyrobeny trubky s rozmě-
 ry 5 mm x 1 mm vytlačováním.

Trubky byly vestavěny u motorových vozidel do
 ostřikovačů, potom byly nádržky ostřikovačů naplněny
 směsí ethanol/voda v poměru 1:1. N zjistilo se žádné
 ucpávání trysek.

Příklad 2

Pomocí míchání tavenin následujících složek by-
 la vyrobena formovací hmota:

60 dílů hmotn. polyamidu 12, $\eta_{rel} = 1,9$

40 dílů hmotn. EXXELOR^R VA 1801

0,5 dílů hmotn. sazí

0,5 dílů hmotn. IRGANOX^R 245

Extrakce granulátu poskytla 1,2 % hmotn. extra-
 hovatelných podílů.

Z formovací hmoty byly vytlačováním vyrobeny trub-
 ky s rozměrem 5 mm x 1 mm.

Trubky byly vestavěny u motorových vozíků do ostřikovačů skel, potom byly nádržky ostřikovačů naplněny směsí ethanol/voda v poměru 1:1. Nebyly zjištěny žádná ucpání trysek.

Příklad 3

Směšováním tavenin následujících složek byla vyrobena formovací hmota

64 dílů hmotn. polyamidu 12, $\eta_{rel} = 1,9$

35 dílů hmotn. EXXELOR^R VA 1801

0,5 dílu hmotn. sazí

0,5 dílů hmotn. IRGANOX^R 245

Extrakce granulátu poskytla 1,0 % hmotn. extrahovatelných podílů.

Z formovací hmoty byly vytlačováním vyrobeny trubky s rozměry 5 mm x 1 mm.

Jako v příkladu 2 nebyla ani zde zjištěny žádná ucpávání trysek.

Příklad 4

Směšováním tavenin následujících složek byla vyrobena formovací hmota

50 dílů hmotn. polyamidu 12, $\eta_{rel} = 1,9$

50 dílů hmotn. KRATON^R FG 1901 X / anhydrid kyseliny maleinové funkcionalizovaný SEBS/

0,5 dílů hmotn. sazí

0,5 dílů hmotn. IRGANOX^R 245

Extrakce granulátu poskytla 1,5 % hmotn. extrahovatelných podílů.

Z formovací hmoty byly vyrobeny vytlačením trubky s rozměry 5 mm a 1 mm.

Jako v příkladu 2 ani zde nebyly zjištěny žádná ucpání trysek.

Příklad 5

Smíšením tavenin následujících složek byla vyrobena formovací hmota

50 dílů hmotn. polyamid 12, $\eta_{rel} = 1,9$

50 dílů hmotn. BYNEL^R CXA 41 E 557 /LLPDE, podle analýzy sestává z 95,2 % hmotn. ethenu, 3,7 % hmotn. butenu a 1,1 % hmotn. hexenu, doplnkově funkcionalizováno asi 1 % hmotn. anhydridu kyseliny maleinové/

0,5 dílů hmotn. sazí

0,5 dílů hmotn. IRGANOX^R 245

Extrakce granulátu poskytla 0,8 % hmotn. extrahovatelných podílů.

Z formovací hmoty byly vytlačováním vyrobeny trubky s rozměry 5 mm x 1 mm.

Jako v příkladu 2 ani zde nebyly zjištěny žádná ucpání trysek.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Ohebná trubka, která při nejmenším ve vnitřní oblasti stěny je z formovací hmoty, která v podstatě sestává z následujících složek:

- I 40 až 80 dílů hmotn. polyamidu a
- II. 60 až 20 dílů hmotn. elastického polymeru, jehož hlavní řetězce sestávají v podstatě jen z atomů uhlíku,

přičemž se díly hmotn. I. a II. sčítají do 100 jako vedení pro vodné, vodně-alkoholické nebo čistě alkoholické kapaliny.

2. Ohebná trubka podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že formovací hmota obsahuje v podstatě následující složky:

- I. 40 až 70 dílů hmotn. polyamidu a
- II. 60 až 30 dílů hmotn. elastického polymeru.

3. Ohebná trubka podle jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že elastický polymer obsahuje funkční skupiny, které umožňují navázání na polyamid.

4. Ohebná trubka podle jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že formovací hmota obsahuje maximálně 2 % hmotn. podílů extrahovatelných ethanolem.

5. Ohebná trubka podle jednoho z následujících

cích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
že je vytvořena jednovrstvá.

6. Ohebná trubka podle nároků 1 až 4, v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že je jednovrstvá
nebo několikavrstvá, přičemž nejvnitřnější vrstva
je z formovací hmoty odpovídající nárokům.

7. Ohebná trubka podle jednoho z předcházejí-
cích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
že je v dílčích oblastech nebo úplně zvlněná.

8. Ohebná trubka podle jednoho z předcházejí-
cích nároků jako vedení pro ostřikovače skleněných
tabulí nebo systémy světlořetěv.

9. Formovací hmota, která obsahuje v podstatě
následující složky

- I. 40 až 80 dílů hmotn. polyamidu a
- II. 60 až 20 dílů hmotn. elastického polymeru,
jehož hlavní řetězce sestávají v podstatě z
atomů uhlíku,

přičemž se díly hmotn. I. a II. sčítají do 100,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje ma-
ximálně 2 % hmotn. extrahovatelných podílů, měřeno
pomocí extrakce granulátu horkým 100% ethanolem za
podmínek zpětného toku.

10. Formovací hmota podle nároku 9, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že v podstatě obsahuje ná-
sledující složky:

- I. 40 až 70 dílů hmotn. polyamidu a
- II. 60 až 30 dílů hmotn. elastického polymeru.

11. Formovací hmota podle jednoho z nároků 9 a

a 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje maximálně 1,6 % hmotn. extrahovatelných složek.

12. Formovací hmota podle jednoho z nároků 9 a 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje maximálně 1,4 % hmotn. extrahovatelných složek.

13. Formovací hmota podle jednoho z nároků 9 a 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje maximálně 1,2 % hmotn. extrahovatelných složek.

14. Formovací hmota podle jednoho z nároků 9 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m , že elastický polymer obsahuje funkční skupiny, které umožňují navázání na polyamid.

15. Formovací hmota podle jednoho z nároků 9 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m , že její modul E tažnosti je v rozmezí mezi 200 až 150 N/mm².

16. Způsob výroby trubky, v y z n a č u j í c í s e t í m , že formovací hmota, která obsahuje v podstatě následující složky

I 40 až 80 dílů hmotn. polyamidu a

II 60 až 20 dílů hmotn. elastického polymeru, jehož hlavní řetězce sestávají v podstatě jen z atomů uhlíku, přičemž se díly hmotnostní I. a II. sčítají do 100, se vytlačuje nebo koextruduje.