

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **041373**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.10.17**

(51) Int. Cl. **C08J 3/22** (2006.01)  
**C08J 3/12** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201990338**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.09.04**

**(54) СПОСОБ И КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ**

(31) **20165653**

(32) **2016.09.02**

(33) **FI**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/FI2017/050622**

(87) **WO 2018/042082 2018.03.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**УПОНОР ИНФРА ОЮ (FI)**

(72) Изобретатель:  
**Оняс Томми, Мери Ханнес (FI)**

(74) Представитель:  
**Нилова М.И. (RU)**

(56) EP-A1-0847842  
US-A1-2009075004  
CN-B-102093580  
CN-C-1162263  
CN-A-104974393

Annika Boss ET AL.: "NEW TECHNOLOGY FOR RECYCLING OF PLASTICS FROM CABLE WASTE", Jicable '11, 8th International Conference on Insulated Power Cables, 23 June 2011 (2011-06-23), XP055424507, Versailles (FR) Retrieved from the Internet:URL:[http://www.jicable.org/TOUT\\_JICABLE\\_FIRST\\_PAGE/2011/2011-B2-6\\_pagel.pdf](http://www.jicable.org/TOUT_JICABLE_FIRST_PAGE/2011/2011-B2-6_pagel.pdf) [retrieved on 2017-11-14], page 4, left-hand column

Rose-Marie Gouttefarde ET AL.: "Mechanical recycling of XLPE from cable production waste", 31 December 2009 (2009-12-31), XP55424810, Retrieved from the Internet:URL:<http://cable.extranet.swereaivf.se/documents/2014/04/mechanical-recycling-of-xlpe-from-cable-production-waste.pdf> [retrieved on 2017-11-14], pages 16-20, 36

WO-A1-2016102341  
US-B1-6638589  
US-A-4056421

(57) Способ и композиция для получения полимерных продуктов из термопластичных полимеров путем переработки из расплава. Сшитый полиэтилен смешивают с по меньшей мере одним термопластичным матричным полимером для получения полимерной композиции, которую подвергают переработке из расплава. Сшитый полиэтилен получают в виде мелкодисперсного порошка с размером по сити менее 600 мкм и  $D_{50}$  от 200 до 400 мкм. Сшитый полиолефин можно использовать экономичным и простым образом, благодаря чему продукты, обычно считавшиеся отходами, такие как обрезки труб из сшитого полиэтилена или выбрасываемый негодный сшитый полиэтилен, например, в способах изготовления труб, можно повторно перерабатывать и использовать в качестве сырья для полимерных продуктов.

**B1****041373****041373****B1**

### Область техники

Настоящее изобретение относится к способу, согласно вводной части пункта 1 формулы изобретения, получения термопластичных полимеров путем переработки из расплава. Согласно указанному способу сшитый полиолефин, такой как полиэтилен, смешивают с матричным полимером, для получения расплаваемой полимерной композиции, которую подвергают переработке из расплава.

Настоящее изобретение также относится к композиции и продуктам согласно вводной части пп.5 и 9 формулы изобретения.

### Уровень техники

Вторичная переработка полимерных материалов часто является дорогостоящей и сложной. Это особенно верно для полимеров, подвергшихся поперечной сшивке, поскольку поперечная сшивка делает материал выносливым к высоким температурам. Повторное расплавление такого материала является трудным, если вообще возможным. Поэтому отходы полимерных материалов обычно сжигают.

Вторичная переработка полимерных отходов предложена в DE 4236802 и DE 19503519. В DE 4236802 описано перемалывание полимерных отходов для обеспечения гомогенной смеси, которую можно использовать для формования. В DE 19503519 предложено использование вторичных сшитых полиэтиленовых труб в мелко нарезанном виде в комбинации с другим вторичным полимером для получения полимерной смеси, которую включают в потоки продуктов нефтеперерабатывающей промышленности.

Кроме того, в данной области техники известен способ вторичной переработки сшитого полиэтилена путем измельчения материала в порошкообразную форму и смешивания полученного порошка с основным материалом для получения пластиковых продуктов. В качестве ссылки можно указать EP 0847842. В известном способе доля измельченного сшитого полиэтилена, используемого с полиэтиленом, является низкой, менее 30% по массе, но предпочтительно только примерно 10% по массе. Только при указанных низких нагрузках смесь успешно смешивается, и смешанный с основным материалом порошок сшитого полиэтилена не будет оказывать отрицательного воздействия на готовый продукт, несмотря на то, что он не плавится.

Другие варианты реализации уровня техники раскрыты в US 2009/0075004 и WO 2016/102341.

В US 2009/0075004 описано смешивание частиц PEX со сшитым полиэтиленом. Такой терморезактивный продукт не поддается ни сварке, ни вторичной переработке.

В WO 2016/102341 описано смешивание минеральных наполнителей, таких как карбонат кальция или тальк, с гранулами электрического кабеля PEX, размером около 1 мм, и с полиэтиленом, и компаундирование смеси перед литьевым формованием или прессованием в формах. Очевидно, в частности при более высоких нагрузках наполнителя PEX, отсутствует улучшение механических свойств продуктов по сравнению с чистым полиэтиленом. Из-за того, что содержание минерального наполнителя составляет до 40% по массе, при сжигании таких полимеров остается большое количество золы.

Как очевидно из вышеуказанного, в данной области техники доля сшитого полиэтилена должна быть низкой, поскольку было обнаружено, что компоненты сшитых полимеров трудно совместимы с термопластичными материалами, что оказывает отрицательное воздействие на переработку из расплава.

### Краткое описание изобретения

Задачей настоящего изобретения является, по меньшей мере, частичное устранение проблем известного уровня техники и обеспечение нового способа и композиции для получения полимерных продуктов.

Согласно настоящему изобретению сшитый полиэтилен (PEX) измельчают до порошкообразного состояния, содержащего мелкодисперсные частицы, которые затем смешивают с термопластичным полимером, обычно несшитым полиолефином, таким как необработанный полиэтилен (ПЭ), для получения смеси.

Так, в одном из аспектов настоящего изобретения порошок мелкодисперсного PEX с размером частиц менее 600 мкм и обычно с  $D_{50}$  от 200 до 400 мкм, например около 300 мкм, применяют в качестве компонента полимерных смесей для переработки из расплава.

В другом аспекте сшитый полиэтилен смешивают в мелкодисперсной форме с термопластичным полимером и компаундируют для получения маточной смеси гранул, содержащих от примерно 30 до примерно 80% сшитого полиэтилена, в расчете на общую массу композиции.

Другие аспекты настоящего изобретения включают продукты, такие как трубы и полимерные профили, полученные из смесей сшитого полиэтилена и несшитых термопластичных полимеров, и подвергаемые дальнейшей обработке полимеров при помощи традиционных средств, таких как сварка.

Также было обнаружено, что мелкодисперсный сшитый полиэтилен можно применять в качестве наполнителя для полимеров. Путем включения PEX в термопластичные полимеры в качестве наполнителя можно, по меньшей мере, частично заменить традиционные минеральные наполнители. Кроме того, адгезия между наполнителем PEX и термопластами является хорошей. Так при использовании PEX в качестве наполнителя вместо минерального наполнителя можно снизить массу содержащего наполнитель полимерного материала и улучшить прочностные свойства.

В другом аспекте было обнаружено, что доля PEX может составлять 10% по массе или более, даже

до 60% по массе, относительно общей массы полимерного материала, без значительного ухудшения свариваемости изделий, полученных из указанной смеси.

Конкретнее, настоящее изобретение охарактеризовано содержанием отличительных частей независимых пунктов формулы изобретения.

Настоящее изобретение обеспечивает ряд существенных преимуществ. Так сшитый полиолефин можно использовать экономичным и простым образом, благодаря чему продукты, обычно рассматриваемые как отходы, такие как обрезки труб из РЕХ или непригодный РЕХ, например, из способов получения труб, можно подвергать вторичной переработке и использовать в качестве дополнительного материала при получении полимерных продуктов.

При включении мелких частиц РЕХ в полимерную матрицу они служат в качестве материала наполнителя. Традиционные минеральные наполнители можно частично или полностью исключить из использования.

В качестве наполнителя измельченный РЕХ имеет отличительные преимущества перед минеральными наполнителями. Так при смешивании с полиолефиновыми матрицами, например, полиэтиленом, РЕХ будет увеличивать прочность матрицы благодаря хорошей совместимости с главными цепями полиолефинов, по сравнению с ПЭ-продуктами с минеральными наполнителями. Следовательно, полимерная композиция, полученная при смешивании РЕХ и, например, полиэтилена, имеет лучшие механические свойства, чем соответствующая композиция, содержащая минеральный наполнитель, смешанный с полиэтиленом.

Наполнители согласно настоящему изобретению стабилизируют и упрочняют структуры полимеров.

Так меньшая усадка будет также снижать образование механических напряжений внутри материала. Это преимущество особенно важно для свойств механической прочности конструкций, изготовленных из экструдированных вытянутых термопластичных труб и профилей, которые изгибают или сворачивают после экструзии и охлаждения вытянутой конструкции.

Также получают преимущества при изготовлении массивных полимерных изделий путем переработки из расплава. Массивные полимерные изделия обычно имеют наименьшую толщину более 10 мм и обычно содержат части, наименьший размер которых составляет более 25 мм. Такие изделия можно изготавливать, например, путем прессования в форме. Традиционно усадка материала, вызванная охлаждением, будет причиной образования полостей в материале, таких как внутренние закрытые ячейки. Благодаря применению наполнителей согласно настоящему изобретению можно избежать образования таких внутренних полостей.

Кроме того, когда наполненные пластиковые материалы подвергают вторичной переработке и сжигают, будет снижено образование золы. Зольные остатки представляют собой минералы, которые остаются в способе сжигания, и минеральные наполнители представляют единственную основную причину образования зольных остатков. Так, путем замены минеральных наполнителей на РЕХ, можно осуществить значительную экономию за счет утилизации золы.

Композиция наполненного РЕХ полимера является более легкой, чем композиция с минеральным наполнителем. Например, композиция, содержащая 30% минерального наполнителя, на 20% тяжелее, чем соответствующая композиция, содержащая 30% РЕХ.

Композицию со сшитым полиэтиленом можно подвергать переработке из расплава в изделия в форме трубок или труб. Это неожиданно, поскольку, исходя из терморезистивных свойств РЕХ, предполагалось, что большие нагрузки указанного материала нарушали бы свариваемость термопластичного материала. Однако в настоящем изобретении было обнаружено, что если полимерная матрица образована термопластичным материалом, таким как полиолефин, например, полиэтилен, на поверхности полимерных изделий, полученных из указанного материала, все еще находится достаточное количество термопласта, чтобы обеспечить возможность сварки продуктов. Как будет рассмотрено ниже, также возможно улучшить свариваемость путем обеспечения на изделиях дополнительных покровных слоев свариваемых материалов, таких как термопласты, в частности, полиолефины, например, полиэтилен.

В этом отношении можно также отметить, что для полимеров, содержащих минеральные наполнители, свариваемость является общеизвестно плохой.

В предпочтительных вариантах реализации полимерные композиции согласно настоящему изобретению не содержат или по существу не содержат минеральных наполнителей. В частности, содержание минеральных наполнителей составляет менее 1% по массе (от общей массы композиции).

Благодаря, по меньшей мере, достаточно хорошей свариваемости наполненный РЕХ термопласт можно изготавливать при помощи традиционных способов переработки пластика в полимерные изделия, такие как трубы и профили, которые можно сваривать между собой.

В одном из вариантов реализации предложены полимерные профили, которые можно сваривать между собой для получения объектов в форме труб или пластин.

В одном конкретном варианте реализации предложены полимерные профили, имеющие прямоугольное или квадратное, или другое не круглое, поперечное сечение. Такие профили обеспечивают строительные блоки или исходные материалы для последующих продуктов, таких как трубы с двойными

стенками, получаемые путем свивания профилей в бухты, которые сваривают между собой боковыми сторонами.

Следующие варианты реализации настоящего изобретения будут более подробно обсуждаться с помощью прилагаемых чертежей.

#### **Краткое описание чертежей**

Фиг. 1 представляет собой схематическое изображение конструкции стенок согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения и

фиг. 2 представляет собой изображение под микроскопом, показывающее частичное поперечное сечение стенки полимерного профиля, полученного путем экструзионного формования полимерной смеси согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения.

#### **Определения**

В настоящем описании аббревиатура "PEX" обозначает сшитый полиэтилен. Термины "сшитый полиэтилен" и "PEX" включают различные сорта PEX, независимо от того, как была осуществлена сшивка. Так "сшитый полиэтилен" и "PEX", соответственно, охватывают сорта PEX<sub>A</sub>, PEX<sub>B</sub> и PEX<sub>C</sub>.

"Полиолефин" представляет собой термин, описывающий класс полиалкенов, таких как полиэтилен и полипропилен.

"Сварка" в контексте настоящего описания и применительно к полимерам обозначает постоянное соединение двух частей термопласта между собой, при котором в соприкасающихся частях, по меньшей мере, частично расплавляют полимерный материал и, факультативно, добавляют еще полимерный расплав.

"Термопласты" представляют собой полимеры, которые размягчаются и поддаются формованию при воздействии нагревания, и становятся твердыми и прочными при охлаждении.

"Основной материал" или "основной полимер" обозначает термопластичный материал, применяемый, например, в форме гранул или пеллет, для получения полимерных продуктов путем переработки из расплава, так что указанный основной материал после затвердевания расплава образует непрерывную матрицу продуктов. Термопластичный материал может представлять собой чистый полимер или смесь полимеров.

"Маточная смесь (мастербатч)" обозначает некоторое количество материала, состоящего из полимерной смеси, в изолированной форме, подготовленное для применения, в частности для включения в полимер.

"Размер по сити" относится к частицам, прошедшим через сито с заранее заданным размером отверстий. Так "размер по сити 600 мкм" означает, что частицы проходят через сито, имеющее указанный размер отверстий.

"D<sub>50</sub>" представляет собой медианный диаметр или среднее значение распределения частиц по размерам. Он представляет собой диаметр 50% частиц. После выделения просеянного материала размер частиц можно определить оптически или при помощи рентгеновского анализа, например, при помощи Sedigraph. Размер частиц также можно определить при помощи набора сит с заданными размерами отверстий. Например, измельченный материал можно просеивать при помощи по меньшей мере 2, предпочтительно от 3 до 15, сит с различными размерами отверстий.

"Промышленные отходы" определяют как отходы, получаемые в результате промышленного процесса.

"Отходы производства" представляют собой выделенные материалы, полученные от производителей, такие как обрезки при резке.

Процентные соотношения соответствуют % по массе, если не указано иное.

#### **Варианты реализации**

Согласно первому варианту реализации, настоящее изобретение относится к способу получения полимерных продуктов, в частности, термопластичных полимерных продуктов, из термопластичных полимеров путем переработки из расплава, в котором сшитый полиэтилен смешивают с по меньшей мере одним термопластичным полимером основы для получения полимерной композиции, которую подвергают переработке из расплава. Сшитый полиэтилен представляет собой мелкодисперсный порошок. Полимерная композиция не содержит сшивающих агентов. Поэтому она способна обеспечить термопластичный материал путем переработки из расплава.

Подходящий материал сшитого полиэтилена получают из вторично переработанных отходов, таких как материалы, выбранные из группы промышленных отходов или отходов производства. Примеры включают бракованные продукты, такие как трубы, и обрезки. Это будет обсуждаться ниже.

Сшитый полиэтилен (сокращенно PEX) широко применяют в строительной, сантехнической и горнодобывающей промышленности, и в целом для трубопроводов для объектов инфраструктуры. Также его применяют в качестве материала для электрических кабелей, резервуаров для хранения и продуктов для лучистого нагрева, а также в областях медицины и стоматологии. Большая часть водонепроницаемых полимерсодержащих коммерческих продуктов содержит PEX, факультативно, совместно с барьерными материалами, как будет обсуждаться ниже.

Из-за широкого применения PEX отходы, содержащие PEX, также многочисленны. Промышленные

отходы являются подходящим источником материала РЕХ. Отходы материала РЕХ, получаемые в результате промышленных способов изготовления, можно собирать и повторно использовать. Примеры включают трубы из РЕХ, которые имеют ненадлежащее качество и выбрасываются. Другой источник РЕХ создают отходы производства, указанные материалы, такие как обрезки при резке, получают от производителей, и объем из возрастает. Обычно отходы РЕХ сжигают. Согласно настоящему изобретению предложена эффективная вторичная переработка РЕХ путем включения в полимерные продукты.

В одном из вариантов настоящего изобретения РЕХ из различных источников повторно используют как материал для изготовления полимерных продуктов, таких как трубы и профили, сохраняющие хорошие прочностные свойства, что означает, что значительные количества необработанных полимеров можно заменить вторично переработанным материалом.

Как указано выше, согласно настоящему изобретению можно применять любой материал РЕХ. Однако, с точки зрения применения наполнителя, было обнаружено, что особенно хорошие результаты получают для сортов РЕХ<sub>А</sub> и РЕХ<sub>С</sub>, РЕХ<sub>А</sub> применяли в примере ниже (см. фиг. 2), в котором получили хороший баланс между внутренней прочностью наполненного материала и подходящей свариваемостью полимера.

Материал РЕХ, в частности отходы РЕХ, измельчают для получения мелкодисперсного материала. Измельчение можно осуществлять при помощи любого оборудования для пылеприготовления и мельницы, подходящей для измельчения или истирания в порошок полимерных смол, в частности, термопластичных материалов. Примеры подходящего оборудования включают дисковые мельницы, шаровые мельницы, ударные мельницы, роторные мельницы с высоким усилием сдвига и режущие машины, такие как ножевые машины. В одном из вариантов реализации, поскольку размалывание или измельчение вызывает выделение тепла, измельчение осуществляют в условиях охлаждения, например в криогенных условиях.

Измельчение продолжают до получения порошка. Материал просеивают для удаления частиц крупнее примерно 600 мкм. Такие частицы можно возвращать на измельчение.

Предпочтительно размалывание и просеивание осуществляют таким образом, что получают порошок со средним диаметром частиц,  $D_{50}$ , примерно 300 мкм или, в целом,  $D_{50}$  от 200 до 400 мкм. В настоящем описании "примерно 300 мкм" означает  $300 \text{ мкм} \pm 10\%$ , в частности  $300 \text{ мкм} \pm 5\%$ .

В одном из вариантов реализации до 30% по массе от всех частиц имеют размер по ситку менее 400 мкм. В одном из вариантов реализации до 8% по массе от всех частиц имеют размер по ситку менее 200 мкм.

Обычно мелкодисперсный сшитый полиэтилен содержит частицы с узким распределением по размерам. В таком распределении по размерам количество частиц, имеющих размер по ситку менее 200 мкм, составляет менее 10%, в частности менее 5% по массе, и количество частиц, имеющих размер по ситку более 400 мкм, составляет менее 10%, в частности менее 5% по массе.

В одном из вариантов реализации мелкодисперсный сшитый полиэтилен обеспечивают в форме сухого порошка. В частности, мелкодисперсный сшитый полиэтилен обеспечивают в виде порошка, имеющего содержание влаги менее 10% по массе, в частности, менее примерно 7,5% по массе, обычно примерно от 0,1 до 5% по массе.

В одном из вариантов реализации порошок РЕХ, описанный выше, смешивают с основным полимером, таким как полиолефин, способным образовывать матрицу полимерного изделия, в количествах до 60% по массе.

В то время как полиолефин образует матрицу полимерного изделия, порошок применяют в качестве полимерной добавки или наполнителя для получения композиции, которую можно подвергать переработке из расплава для получения пластиковых изделий.

Исходя из вышеуказанного, в одном из вариантов реализации предложен пластиковый продукт, который получают путем экструзии или формования, содержащий основной материал, такой как полиолефин или смесь полиолефинов, который образует матрицу материала, и сшитый полиэтилен (РЕХ), который образует наполнитель материала.

В одном из вариантов реализации термопластичный материал, содержащий порошок РЕХ в качестве наполнителя, применяют в экструзии для получения экструдированных вытянутых изделий, в литьевом формовании или прессовании в формах для получения формованных изделий.

В некоторых вариантах реализации мелкие частицы РЕХ для включения в полимерную матрицу имеют неправильную форму и их размеры варьируются в заданном диапазоне.

Усадка обычно имеет место в переработанных из расплава изделиях при охлаждении, и на степень усадки влияют различные факторы, такие как время охлаждения, температура формы или температура расплава смолы, и часто она также чувствительна к инъекционному давлению. Усадка экструдированных или формованных изделий является нежелательной, поскольку она вызывает некомпенсированное объемное сжатие изделий. Было обнаружено, что путем варьирования количества порошка РЕХ, вводимого в композицию, можно снижать и контролировать степень термической усадки.

Во всех вышеуказанных вариантах реализации сшитый полиэтилен и основной полимер (полимеры) смешивают в отношении от примерно 5 до 60, в частности от 10 до 50, например от 15 до 40 мас.ч.

сшитого полиэтилена к от 40 до 95, в частности от 50 до 90, например от 60 до 85 мас.ч. основного полимера.

Основной полимер предпочтительно представляет собой термопластичный полимер.

Одним из особенно интересных классов термопластичных полимеров для применения в смеси со сшитым полиэтиленом являются полиолефины. Как известно в данной области техники, полиолефины представляют собой класс полимеров, получаемых из олефиновых мономеров, таких как этилен, пропилен, метилпентен и бутен, дающих такие полиолефины, как полиэтилен, полипропилен, полиметилпентен и полибутен-1. Полиолефины широко применяют в промышленности благодаря их термопластичным свойствам. Их можно наслаивать или формовать выше определенных температур. То есть их можно формовать в желаемую конфигурацию, которая затвердевает при охлаждении.

В частности, основной полимер образован несшитыми полиолефинами, выбранными из группы полиэтилена и полипропилена. Полиэтилен может быть выбран из группы полиэтилена низкой плотности, средней плотности и высокой плотности. Факультативно, полиэтилен может представлять собой линейный полиэтилен низкой плотности.

Основной материал предпочтительно обеспечивают в форме необработанного материала, хотя также можно также применять вторично переработанные термопластичные материалы.

Мелкодисперсный материал сшитого полиэтилена можно затем непосредственно подвергать переработке из расплава или смешивать с основным материалом для получения мастербатча (маточной смеси) для последующего применения в переработке из расплава.

Так в первом варианте реализации порошок сшитого полиэтилена включают в поток полимерного сырья в оборудовании для переработки пластмасс. Обычно поток полимерного сырья содержит или состоит из гранул термопластичного материала. В частности, порошок сшитого полиэтилена смешивают с основным полимером, содержащим несшитый полиолефин, для получения смеси, которую перерабатывают путем воздействия нагревания и, факультативно, сил сдвига и давления, для формирования смеси в заданную форму. Такой способ может быть выбран, в частности, из группы, состоящей из экструзии, литьевого формирования, прессования в формах и ротационного формирования.

Порошок сшитого полиэтилена можно смешивать в отношении от 5 до 60, в частности от 10 до 50, например от 15 до 40 мас.ч. сшитого полиэтилена к от 40 до 95, в частности от 50 до 90, например от 60 до 85 мас.ч. несшитого полиэтилена, например в форме гранул. Полученную таким образом смесь можно дополнить пигментами и традиционными полимерными добавками, например, в количествах до 10 % от массы полимеров.

Во втором варианте реализации измельченный РЕХ компаундируют с основным материалом, т.е. несшитым полиэтиленом, для получения маточной смеси (МВ), которую затем подают в заранее определенном отношении в поток сырья несшитого полиолефина для получения смеси, из которой получают полимерные изделия при помощи традиционной технологии переработки пластиков.

Один из вариантов реализации включает получение маточной смеси путем создания смеси из от 10 до 95, в частности от 30 до 80, например от 50 до 75 мас.ч. несшитого полиэтилена, например в форме гранул, и от 5 до 90, в частности от 20 до 70, например от 25 до 50 мас.ч. порошка сшитого полиэтилена, факультативно, совместно с пигментами и традиционными полимерными добавками, например, в количестве до 25% от массы полимеров. Смесь нагревают до температуры, лежащей в зависимости от плотности несшитого полиэтилена в диапазоне от 105 до 180°C или выше, для расплавления несшитого полиэтилена. Обычно смешивание в расплаве осуществляют при достаточном усилии сдвига, чтобы обеспечить тесный контакт компонентов между собой. После смешивания в расплаве смесь охлаждают и, факультативно, нарезают на гранулы. Смешивание в расплаве смеси для компаундирования маточной смеси обычно осуществляют путем экструзии. Было обнаружено, что маточная смесь вышеуказанного вида может быть получена даже в одношнековом экструдере, хотя можно также применять многошнековые экструдеры.

Маточную смесь обычно смешивают в заранее заданном соотношении с несшитым полиолефином, последний обычно обеспечивают в форме гранул. Массовое отношение маточной смеси к несшитому полиолефину составляет, в зависимости от заранее заданного содержания сшитого полиэтилена в готовом продукте, обычно от 1:100 до 100:1, в частности от 1:10 до 10:1, например от 1:2,5 до 1:5.

Преимущество получения маточной смеси состоит в том, что вторично переработанный РЕХ можно хранить в виде маточной смеси без необходимости строго контролировать условия хранения.

Переработку из расплава объединенного сырья маточной смеси и основного полимерного материала можно осуществлять путем нагревания и, факультативно, наложения сил сдвига и давления, для формирования смеси в заранее заданную форму. Как обсуждалось выше, для этого можно применять способ, выбранный из группы, состоящей из экструзии, литьевого формирования, прессования в формах и ротационного формирования.

Нужно отметить, что отходы РЕХ, в зависимости от применения материала, содержат другие полимерные компоненты, такие как барьерные материалы, в частности, материалы барьерного слоя для пластиковых продуктов, которые придают продуктам свойства сниженной проницаемости для газов, таких как кислород, азот, диоксид углерода и гелий. Одним из распространенных компонентов является сопо-

лимер этилвинилового спирта (EVOH). Обычно EVOH может присутствовать в количестве до 10% по массе, в частности от примерно 0,01 до 5% относительно массы материала PEX.

Неожиданно было обнаружено, что EVOH не оказывает отрицательного воздействия на применение порошкообразного PEX в качестве компонента полимерных смесей с несшитыми термопластами, в частности полиолефинами. Так, в общем, полимерная композиция согласно одному из вариантов реализации содержит кроме сшитого полиэтилена и несшитого полиолефина также некоторое количество EVOH, в частности от 0,001 до 5% по массе EVOH, относительно общей массы остальных полимеров.

Традиционно пленки EVOH связывают с соседними материалами, такими как PEX, при помощи клеев (полимерных термореактивных материалов). Следовательно, повторно переработанные сорта PEX часто будут содержать остатки таких клеев. Обычно количество остатков любых клеев составляет менее от 0,0001 до 2,5% по массе относительно массы сшитого полиэтилена. Согласно настоящему изобретению было обнаружено, что такие остатки также не оказывают отрицательного воздействия на применение PEX в полимерных смесях, описанных выше.

В одном из вариантов реализации полимерные композиции, содержащие до 60% по массе, в частности от 10 до 50% по массе сшитого полиэтилена, совместно с полимерами, обладающими термопластичными свойствами, такими как несшитые полиолефины, применяют для получения полимерных изделий, которые можно сваривать.

Хотя сшитый полиэтилен по существу не плавится при тех же температурах, что и несшитый полиолефин, неожиданно было обнаружено, как уже упоминалось вкратце выше, что благодаря наличию матрицы полимерных частиц, образованной несшитым полиолефином, и благодаря включению сшитого полиэтилена в виде порошка в указанную полиолефиновую матрицу, достигаются по меньшей мере достаточно хорошие свойства при сваривании.

В одном из вариантов реализации предложены полимерные композиции, имеющие плотность менее  $1000 \text{ кг/м}^3$ , в частности менее  $980 \text{ кг/м}^3$ , обычно от  $900$  до  $960 \text{ кг/м}^3$ , например от  $940$  до  $960 \text{ кг/м}^3$ .

В одном из вариантов реализации предложены полимерные композиции, содержащие 70% по массе или менее термопластичного полимера, который образует матрицу композиции, и 30% по массе или более полимерного наполнителя, причем указанный наполнитель содержит сшитый полиэтилен в мелкодисперсной форме, и указанная композиция поддается сварке.

В одном из вариантов реализации предложены полимерные композиции, содержащие 70% по массе или менее термопластичного полимера, который образует матрицу композиции, и 30% по массе или более полимерного наполнителя, причем указанный наполнитель содержит сшитый полиэтилен в мелкодисперсной форме, указанная композиция поддается сварке, и указанная композиция имеет плотность от  $900$  до  $960 \text{ кг/м}^3$ , например от  $940$  до  $960 \text{ кг/м}^3$ .

Сварку полимерных изделий, полученных из полимерных композиций согласно настоящему изобретению, можно осуществлять, как известно в данной области техники, путем расплавления части, обычно по меньшей мере части, поверхностей соединяемых полимерных изделий. Расплавленные поверхности изделий помещают в тесный контакт, и при затвердевании расплава изделия скрепляются между собой. Также можно наносить расплавленный полимер на место соединения между поверхностями, которые соединяют между собой. Расплавленный полимер будет прикреплаться к поверхностям и по меньшей мере частично расплавлять их с образованием прочного соединения.

В настоящем описании термин "свариваемый" по отношению к полимерным изделиям и полимерным продуктам означает, что изделия или продукты при сваривании дают сварной шов, имеющий равную или большую прочность, чем прилегающие участки изделий или продуктов. Так обычно при воздействии на сваренную конструкцию механических сил разрушение конструкции будет в первую очередь происходить не в области сваренного соединения.

Традиционно, сварку пластика можно осуществлять при помощи экструзионной сварки, контактной сварки, сварки трением, быстрой наплавки, сварки нагретой пластиной, высокочастотной сварки, индукционной сварки, ультразвуковой сварки и лазерной сварки.

Различные трубчатые продукты можно формовать в различные конфигурации путем сварки, т.е. плоскую конструкцию с несколькими вытянутыми профилями термопластичного материала можно расположить так, чтобы соседние полые профили плотно прилегали друг к другу. Одно из преимуществ включения PEX в термопластичный материал заключается в его стойкости к усадке, при сохранении свариваемости. Факультативно, слой полиолефина можно расположить на поверхности трубчатых профилей для дополнительного содействия способу сваривания.

Так, в одном из вариантов реализации предложено полимерное изделие в форме формованного объекта, имеющего внутреннюю поверхность и внешнюю поверхность, и поперечное сечение, причем указанная труба содержит полимерный материал, содержащий до 60% по массе мелкодисперсного сшитого полиэтилена, смешанного по меньшей мере с одним полиолефином, причем указанный сшитый полиэтилен имеет частицы с размером по ситу менее  $600 \text{ мкм}$  и  $D_{50}$  от  $200$  до  $400 \text{ мкм}$ .

Согласно настоящему изобретению также предложено получение многослойных продуктов. В одном из вариантов реализации полимерное изделие имеет покровный слой на внутренней поверхности, внешней поверхности или обеих поверхностях, причем указанный покровный слой образован, или со-

стоит из термопластичного материала, такого как необработанный полиолефиновый материал или другой свариваемый термопластичный полимер. Такой покровный слой будет улучшать свариваемость изделий. Так, в одном из вариантов реализации, при совместной экструзии среднего слоя, наполненного РЕХ, с покровными слоями полиолефина, такого как несшитый полиэтилен, на одной или обеих сторонах, экструзия покровных слоев будет содействовать сохранению разумной производительности экструдера, несмотря на некоторое увеличение вязкости среднего слоя во время экструзии.

В одном из вариантов реализации предложено полимерное изделие в форме полимерной трубы или полимерного профиля, имеющего полое поперечное сечение, причем указанная труба или профиль имеет стенку, образованную указанным полимерным материалом. Этот вариант реализации включает также альтернативу, согласно которой полимерная труба или профиль имеет многослойную стенку с покровным слоем на по меньшей мере наружной стороне изделия.

Можно обеспечивать трубы, подходящие, например, в качестве трубопроводов для текучих сред. Формованные трубы можно сваривать со следующими трубами, например приваривать один конец к другому или сваривать встык, для получения более длинных труб.

В другом варианте реализации предложены трубы или профили, которые сваривают боковыми сторонами. Такие профили могут быть полыми и, например, имеют не круглое поперечное сечение, такое как прямоугольное поперечное сечение. Сваренные боковыми сторонами профили могут образовывать по существу плоскую поверхность, состоящую из множества труб, подходящую например, для плит, плоскостей и панелей в различных строениях и конструкциях. Плиты и панели, изготовленные из сваренных боковыми сторонами профилей, изготавливают и продают под названиями Wehpanel и Wehboard от Upronor Infra Oy.

Кроме того, полые профили согласно настоящему изобретению можно наматывать в виде спирали в один или более витков для обеспечения полимерного продукта. Внешние поверхности трубы можно сваривать боковыми сторонами вдоль витков спирали для обеспечения трубы, имеющей двухстенную конструкцию. Последующий вытянутый профиль трубы может быть описан как обладающий конструкцией из двойных стенок вокруг отверстия. Такая двухстенная конструкция является очень полезной особенностью для продуктов труб, обеспечивая дополнительную структурную целостность. Трубы указанного типа изготавливают и продают под названием Weholite от Upronor Infra Oy.

Рассматривая фиг. 1, можно отметить, что стенка трубы согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения содержит средний слой 2, расположенный между двумя покровными слоями 1,3 на каждой стороне. Средний слой 2 состоит из термопластичного полимера, образующего непрерывную матрицу 4, и также содержит частицы 5 сшитого полиэтилена, диспергированные в указанной полимерной матрице.

Покровные слои 1 и 3 на обеих сторонах профиля состоят из несшитого полиолефина. Покровный слой полностью покрывает подлежащую поверхность среднего слоя.

На фиг. 2 показано поперечное сечение полого профиля, изготовленного согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения. Очевидно, что полимерная стенка содержит слой 12, микрофотография которого сделана между двумя стеклянными пластинами (не показаны). Слой 12 образован из термопластичного полимера, предпочтительно полиэтилена 14, наполненного частицами сшитого полиэтилена 15.

В варианте реализации, показанном на фиг. 2, покровные слои (т.е. поверхностные части слоя 12) не содержат указанных частиц. Сшитый полиэтилен содержит промышленные отходы или отходы производства (РЕХ/EVОН), измельченные на частицы неправильной формы (< 600 мкм), которые равномерно распределены в слое полиэтилена 12. Количество составляет 30% по массе.

Поскольку сшитый материал содержит главные цепи полиэтилена, совместимость дисперсного материала 15 с материалом матрицы 4 является хорошей.

Следующие неограничительные примеры иллюстрируют настоящее изобретение.

Пример 1.

Обрезки РЕХ применяли в форме порошка (частицы с размером по ситу менее 600 мкм) в виде наполнителя в камерах ротационного формования. Порошок РЕХ добавляли в количестве 5, 10 и 20% по массе в форму вместе с необработанным полиэтиленом (1741 Black). Время нахождения в печи составляло около 20 мин.

Результаты показаны в табл. 1

Таблица 1

		1	2	3	4
	РЕХ	0	5 %	10 %	20 %
	PE1741	100	95 %	90 %	80 %
Масса метра	г/м	7359	7235	7238	7377
Жесткость кольца	кН/м <sup>2</sup>	0,36	0,37	0,39	0,38
e средн.	Мм	5,72	5,54	5,85	6,34
Предел прочности при текучести	МПа	20,3	20,1	19,1	18,4
Предел прочности при разрыве	МПа	11,2	11,2	9,6	9,1
Удлинение при разрыве	%	402	310	128	75
Удлинение при разрыве, ст. откл.	%	55	60	93	54
Модуль растяжения	МПа	972	970	824	826
Плотность	кг/л	0,925	0,940	0,916	0,903

На основании полученных результатов и с учетом мягкого способа смешивания в камере ротационного формования можно установить наличие достаточно хороших совместимости и адгезии между частицами РЕХ и ПЭ матрицей.

Пример 2.

Трехслойные трубы для кабель-каналов DN110 получали с использованием полиэтилена (Marlex 5502), маточной смеси, содержащей частицы РЕХ (< 600 мкм) в среднем слое. Результаты показаны в табл. 2

Таблица 2

	Эталон	Образец 1	Образец 2
<b>Средний слой:</b>			
ПЭ (%)	100	45	25
РЕХ-МВ (%)		39	59
РЕХ в среднем слое (%)		(20)	(30)
<b>Внешний/внутренний слой:</b>			
Marlex 5502 (%)		12/4	12/4
Плотность (кг/л)	0,955	0,948	0,946
Масса метра (г/м)	1575	1600	1478
ЖК (кН/м <sup>2</sup> )		10,9	8,2
Ударопрочность (-10 С°/12,5 кг)		>2м	>2м
Прочность при ударе ломом (-10 С°/10 кг)		~0,7м	~0,4м

Как видно из приведенных результатов, ударопрочность труб из РЕХ/Marlex 5502 была превосходной.

Пример 3.

Трубы большого диаметра, состоящие из спирально свитых профилей, которые сваривали боковыми сторонами для получения полой стенки трубы большого диаметра (продукты такого вида поставляет Uronog Oy под названием Weholite®), получали из 3-слойных полимерных профилей со средним слоем, образованным из полиэтилена и содержащим наполнитель РЕХ в форме порошка.

Полимерные профили изготавливали путем совместной экструзии с использованием смеси Hostalen 5052В и порошка РЕХ, < 600 мкм, измельченного на ножевой машине Pallmann, для среднего слоя, и Liten PL10 для внешних слоев профиля. Liten PL10 также применяли для сваривании профилей.

Результаты показаны в табл. 3.

Таблица 3

Рецептура		Образец 1	Образец 2
Hostale 5052В	%	80,0	70,0
Порошок РЕХ (< 600 мкм)	%	20,0	30,0
Испытание			
Масса метра профиля	кг/м	0,765	0,757
Масса метра трубы	кг/м	54,8	59,6
Внешний диаметр трубы	мм	1304	1305
Внутренний диаметр трубы	мм	1207	1208
Высота профиля	мм	48,70	48,40
Ширина профиля	мм	71,20	70,70
Жесткость кольца 3d	кН/м <sup>2</sup>	2,20	2,40
Гибкость кольца 30	%	да	Да
Испытание на растяжение для сварки - внутренний	Н	1340	1320
Испытание на растяжение для сварки - внешний	Н	1220	1200

Как видно из полученных результатов, жесткость кольца для образцов была на хорошем уровне. Стандарт массы для DN1200 SN2 составляет 58 кг/м. Общая масса метра для всего цикла производства и испытания составляла 57,8 кг/м.

Испытания сварных швов на растяжение показали, что полимерные профили поддаются сварке и имеют прочность при растяжении (EN13476-2), явно превосходящую требуемый уровень 1020 Н.

Пример 4.

Трубы большого диаметра, состоящие из спирально свитых профилей, которые сваривали боковыми сторонами для получения полой стенки трубы большого диаметра (продукты такого вида поставляет Upron Oyj под названием Weholite®), получали из 3-слойных полимерных профилей со средним слоем, образованным из полиэтилена и содержащим наполнитель PEX в форме порошка (МВ).

Полимерные профили с внешними размерами 62,5×93,75 мм изготавливали из следующих материалов:

Вторичный гранулят ПЭ для труб под давлением в качестве трубы сравнения

PE100 HE3490-LS и 150616-W01-01.3 (50%/ CRP100+PEX/EVON < 600 мкм) в профиле PEX

Marlex 5502+"Полион белый" в белых слоях и свариваемой внутренней части; Total XS10B в свариваемой внешней части.

Совместную экструзию для получения белых слоев на внутренней и внешней поверхностях профилей осуществляли путем совместной экструзии. Содержание PEX в профилях составляло 30%.

Профили сваривали между собой, как описано в примере 3.

Трубу, содержащую PEX, сравнивали с трубой сравнения. В табл. 4 показаны рецептуры и результаты испытаний.

Таблица 4

Рецептура		Сравнение	Образец
Вторичный гранулят ПЭ для труб под давлением	%	100,0	5
HE 3490-LS	%		40,0
РЕХ-МВ (50 % РЕХ)	%		60,0
Содержание РЕХ в профиле			30
Содержание РЕХ в МВ		50	50
Испытание			
Масса метра трубы	кг/м	74,3	73,5 10
Внешний диаметр трубы	Мм	1124	1123
Внутренний диаметр трубы	Мм	1005	1005
Жесткость кольца	кН/м <sup>2</sup>	7,49	7,15
Гибкость кольца 30	%	да	да
Испытание на растяжение для сварки - внутренний	Н	2415	2899 15
Испытание на растяжение для сварки - внешний	Н	2199	2266

Результаты испытаний показали, что механические свойства Weholite DN1600 SN4, с 30% PEX в среднем слое профиля находятся на хорошем уровне.

Достаточно толстый слой можно экструдировать на профиле путем добавления второго соэкструдера, обеспечивающего трубу, содержащую Weholite PEX, достаточно хорошим внешним видом внутреннего и внешнего слоев.

Механические свойства труб с PEX были в целом хорошими.

#### Применимость в промышленности

По меньшей мере, некоторые варианты реализации настоящего изобретения находят промышленное применение в тех же областях, что и полимерные изделия и продукты, в частности, термопластовые изделия и продукты. Так, например, наполненные PEX полимерные трубы можно применять в качестве трубопроводов для текучих сред, таких как сточные воды, и в качестве различных элементов конструкций, таких как профили, плиты и трубы из сваренных профилей. Такие трубы можно изготавливать путем экструзии и совместной экструзии. Кроме того, наполненные PEX полимерные материалы могут представлять собой массивные (т.е. сплошные) детали, такие как днища камер и различные сплошные профили. В одном из вариантов реализации такие сплошные детали получают путем прессования. Сплошные детали также можно получать при помощи других методик, таких как прессование в форме, а полые детали - путем ротационного формования.

**Список сокращений**

PEX - сшитый полиэтилен

MB - маточная смесь (мастербатч)

ПЭ - полиэтилен

$D_{50}$  медианный диаметр распределения частиц по размерам, другими словами, значение диаметра частиц при 50% в кумулятивном распределении. Так  $D_{50}=300$  мкм означает, что половина частиц имеет диаметр частиц больше 300 мкм и половина частиц имеет диаметр частиц больше указанного.  $D_{50}$  = от 200 до 400 мкм означает, что медианный диаметр, определенный выше, лежит в диапазоне от 200 до 400 мкм.

EVON - этилвиниловый спирт

**Список обозначений**

1, 3 - покровные слои

2 - средний слой

4 - полимерная матрица

5 - частицы наполнителя

12 - структурный слой

14 - полиолефиновый материал (матрица)

15 - частицы сшитого полиэтилена (наполнитель)

**Список цитирования****Патентная литература**

EP 0847842

DE 4236802

DE 19503519

US 2009/0075004

WO 2016/102341

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ получения полимерных продуктов из термопластичных полимеров путем переработки из расплава, в котором сшитый полиэтилен смешивают с несшитым полиэтиленом с получением полимерной композиции, которую подвергают переработке из расплава, причем указанный сшитый полиэтилен представляет собой мелкодисперсный порошок, образованный частицами с размером по сити менее 600 мкм и  $D_{50}$  от 200 до 400 мкм, где  $D_{50}$  представляет собой медианное значение распределения частиц по размерам и где размер частиц определяют оптически, или при помощи рентгеновского анализа, или при помощи набора сит с заданными размерами отверстий.

2. Способ по п.1, где указанный сшитый полиэтилен получают из отходов, выбранных из группы промышленных отходов или отходов производства.

3. Способ по п.1 или 2, где указанный сшитый полиэтилен смешивают с несшитым полиэтиленом в количестве до 60% по массе, в частности от 5 до 50% по массе, в частности от 10 до 40% по массе.

4. Способ по любому из пп.1-3, где указанный порошок сшитого полиэтилена подают в способ переработки из расплава непосредственно или в виде маточной смеси.

5. Способ по любому из пп.1-4, где получаемые полимерные продукты поддаются сварке.

6. Способ по любому из пп.1-5, где массовое содержание указанного порошка сшитого полиэтилена составляет 10% или более, в частности от 15 до 50% от общей массы полимерной композиции.

7. Способ по любому из пп.1-6, где указанный порошок сшитого полиэтилена компаундируют с несшитым полиэтиленом для получения маточной смеси, которую дозируют в систему способа переработки из расплава.

8. Полимерная композиция для получения полимерных продуктов, содержащая или состоящая из сшитого полиэтилена и несшитого полиэтилена, смешанных в массовом отношении сшитого полиэтилена к несшитому полиэтилену до 60:40, в которой сшитый полиэтилен содержится в виде мелкодисперсного порошка с размером частиц по сити менее 600 мкм и  $D_{50}$  от 200 до 400 мкм, где  $D_{50}$  представляет собой медианное значение распределения частиц по размерам и где размер частиц определяют оптически или при помощи рентгеновского анализа, или при помощи набора сит с заданными размерами отверстий.

9. Полимерная композиция по п.8, где указанный сшитый полиэтилен содержит сополимер этилвинилового спирта (EVON) в количестве не более 10%, в частности от 0,01 до 5% по массе, и факультативно остатки любых клеев, применяемых для связывания EVON со сшитым полиэтиленом.

10. Полимерная композиция по п.8 или 9, где указанная смесь находится в форме маточной смеси.

11. Конструкция из полимерных продуктов, содержащая множество вытянутых полимерных профилей, сваренных между собой боковыми сторонами, причем указанные полимерные профили содержат до 60% по массе мелкодисперсного сшитого полиэтилена, смешанного с несшитым полиэтиленом, причем частицы сшитого полиэтилена имеют размер по сити менее 600 мкм и  $D_{50}$  от 200 до 400 мкм, где  $D_{50}$  представляет собой медианное значение распределения частиц по размерам и где размер частиц опреде-

ляют оптически или при помощи рентгеновского анализа, или при помощи набора сит с заданными размерами отверстий.

12. Конструкция из полимерных продуктов по п.11, где указанный полимерный профиль имеет полое поперечное сечение, в частности, по существу, прямоугольное поперечное сечение.

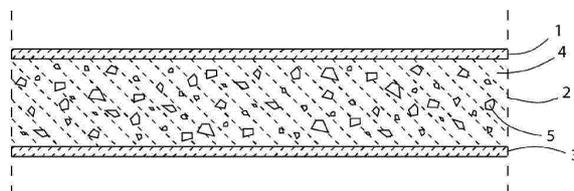
13. Конструкция из полимерных продуктов по любому из пп.11 и 12, где указанные полимерные профили имеют стенку трубы, образованную при помощи спирально свернутого профиля из полимерной композиции, причем соседние витки профиля соединены между собой посредством сварки.

14. Конструкция из полимерных продуктов по любому из пп.11-13, которая содержит покровный слой на по меньшей мере одной наружной поверхности профилей, причем указанный покровный слой по существу состоит из несшитого полиэтилена.

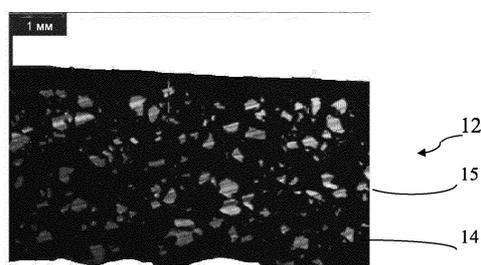
15. Конструкция из полимерных продуктов по любому из пп.11-14, где указанный сшитый полиэтилен содержит промышленные отходы или отходы производства.

16. Применение сшитого полиэтилена в виде мелкодисперсного порошка с размером частиц по ситы менее 600 мкм и  $D_{50}$  от 200 до 400 мкм в качестве наполнителя для пластиковых изделий из несшитого полиэтилена, получаемых переработкой из расплава, при этом сшитый полиэтилен применяют в виде мелкодисперсного порошка в качестве снижающего усадку материала в указанных изделиях, получаемых переработкой из расплава, где  $D_{50}$  представляет собой медианное значение распределения частиц по размерам и где размер частиц определяют оптически или при помощи рентгеновского анализа, или при помощи набора сит с заданными размерами отверстий.

17. Применение по п.16, где сшитый полиэтилен содержит промышленные отходы или отходы производства.



Фиг. 1



Фиг. 2

