



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) FV 8787 - 86.E
(22) Přihlášeno 01 12 86

(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 10 02 92

(11) 273 555

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁵
E 21 F 5/16
C 09 K 3/16

(75) Autor vynálezu
HRDÝ MILOSLAV ing., UHERSKÉ HRADIŠTĚ,
SADÍLEK LUBOMÍR, ZLÍN,
ŽAJDLÍK JIŘÍ ing., FRÝDEK-MÍSTEK,
MIZDOCH OLDŘICH ing., OPAVA
SLANÍK ANTONÍN ing., ZLÍN

(54) Směs s antistatickými a samozhášivými
vlastnostmi

(57) Pro použití v náročném prostředí,
charakterizovaném zvýšenou prašností a
možností výbuchu vlivem kumulace statické
elektřiny, jako je v uhelných i neuhel-
ných hlubinných dolech, musí fólie z plas-
tů vyhovět požadavku snížení hořlavosti až
po hranici samozhášivosti; podle prostře-
dí použití musí mít fólie současně i an-
tistatické nebo polovodivé vlastnosti.
Směs s antistatickými a samozhášivými
vlastnostmi podle vynálezu na bázi poly-
olefinu, jeho kopolymerů nebo směsí ob-
sehuje 40 až 80 % hmot. rozvětveného po-
lyetylenu, 7 až 15 % hmot. kopolymeru
vinylchlorid-propylen nebo 5 až 20 % hmot.
chlorovaných nebo bromovaných parafinů ne-
bo cykloparafinů, 7 až 15 % hmot. oxidu
antimonitého, 0,1 až 3 % hmot. stabili-
zátorů na bázi organocínitých esterů
nižších mastných kyselin.

Vynález se týká směsí s antistatickými a samozhášivými vlastnostmi.

Větrání neproražených důlních děl se provádí tzv. separátním větráním lutnovými tahy. Na těchto lutnových tazích jsou pro dopravu vzduchu instalovány ventilátory, které buď foukají na čelbu raženého díla čerstvý vzduch, nebo odsávají z čelby opotřebované větry. Používají se lutny kovové a flexibilní. U kovových luten, které jsou nejrozšířenější, dochází často k deformaci zejména na přírubách a k praskání svarů plechu už při jejich dopravě od výrobce na důl a potom na samotné pracoviště, při provozu důlních mechanismů nebo při trhacích pracích. U flexibilních luten potom dochází k opotřebování stěn. Poškozenými lutnami uniká vzduch. Na velkých vzdálenostech, tj. 100 až 300 m, musí být proto nasezovány další ventilátory, aby byla zajištěna bezpečnost hornické práce. To vede ke značným ztrátám energie nehledě k tomu, že na pracovištích se zhoršenými klimatickými podmínkami musí být v mnoha případech nasezovány chladicí jednotky pro zajištění vyhovujícího pracovního klimatu. Další nevýhodou kovových lutnových tahů je i jejich náročná údržba a opravy. Lutnové spoje a prasklé svary se pracně těsní náhradními materiály, například jutou nepuštěnou gumoasfaltovou směsí nebo pryžovými manžetami, které v korodujícím prostředí ztrácí své vlastnosti.

Určité zlepšení znamenají kovové lutny s vnitřním povrchem krytým plastem. Tyto lutny s pevně zabudovanou ochrannou vrstvou v řadě parametrů splňují nároky na ně kladené, přesto však při manipulaci vně i uvnitř dochází k již uvedeným poškozením, která jsou nevratného charakteru a jejich oprava v instalovaném stavu je prakticky nemožná.

Flexibilní lutnové tahy mohou být nevyztužené nebo vyztužené sítěmi, tkaninami nebo ocelovými spirálami. Jsou dodávány v několika rozměrech, jejich pořizovací cena je poměrně vysoká a případné opravy potrubí nebo spojů problematické.

Výhodným řešením daného problému je vykládání kovových potrubí tubulární fólií z plastů. Potrubí tvoří nosnou kostru, zatímco fóliová vložka zabraňuje úniku dopravovaného vzduchu tím, že utěsňuje i nerovnosti kolem spojů jednotlivých částí kovového nebo flexibilního potrubí. Náročné prostředí, charakterizované zvýšenou prašností a možností výbuchu vlivem kumulace statické elektřiny, jaké je v uhelných i neuhelných hlubinných dolech, klade na použité fólie zvýšené požadavky. Především je nutno snížit hořlavost až na hranici samozhášivosti. Podle prostředí použití potom výrobky, tj. převážně fólie, musí mít současně se samozhášivými vlastnostmi i vlastnosti antistatické nebo polovodivé.

Existuje řada řešení problémů retardace hoření plastů i jejich modifikace vzhledem k antistatickým vlastnostem směsí, dosud však byly tyto problémy řešeny převážně odděleně. Pro retardaci hoření se u polyolefinů používá například kombinace halogenových sloučenin se sloučeninami hořčíku povrchově upravené sloučeniny hořčíku nebo sloučeniny antimonu samotné nebo v kombinaci s organickými halosloučeninami (patent NSR 2 509 435). Posledně jmenovaný patent popisuje samozhášivou směs na bázi polyolefinů s antistatickými účinky, obsahující bis-quinidin-tetrebrom-bisfenol A, dále bromovaný difenyl nebo difenyleter, chloroparafiny a/nebo Sb_2O_3 . Nechořlavou antistatickou fólii z polyolefinu, určenou pro důlní průmysl, stavebnictví a automobilový průmysl, popisuje patent NSR 3 313 485. Kromě Sb_2O_3 , chloroparafinů nebo podobných retardérů směs obsahuje hydrofilní látky, které způsobí, že na povrchu fólie se vytvoří vlhká filmová vrstva zabraňující hoření a tvořící antistatický efekt.

Nové řešení představuje směs s antistatickými a samozhášivými vlastnostmi podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že směs obsahuje 40 až 80 % hmot. rozvětveného polyetyleny o indexu toku 0,15 až 4 $g \cdot 10 \text{ min}^{-1}$, 7 až 15 % hmot. kopolymeru

vinyl-chlorid-propylen s obsahem propylenu 3 až 10 % hmot., vztaženo na kopolymer nebo 5 až 20 % hmot. chlorovaných nebo bromovaných parafinů nebo cykloparafinů, 7 až 15 % hmot. oxidu antimonitého, 0,1 až 3 % hmot. stabilizátorů na bázi organocíničitých esterů nižších mastných kyselin a antistatické činidlo v množství 0,01 až 1 % hmot.

Pro retardaci hoření rozvětveného polyetyleny, především určeného pro výrobu fólií, je třeba použít nejúčinnější retardéry ze skupiny halogenových organických sloučenin v kombinaci s oxidem antimonitým. Retardér musí být při zpracování ve směsi dokonale roztaven, aby se dosáhlo homogenity, a tím i účinnosti jeho působení. Pro zajištění tepelné stability musí teplota rozkladu ležet nad teplotami zpracování směsí. V tomto směru jsou výhodné organické retardéry hoření se zvýšeným obsahem halogenu, především chloru. Výhodnost jejich použití tkví především ve snášenlivosti se základním polymerem, dobré dispergovatelnosti a retardačních účincích při zajištění únosných zdravotních hledisek. Pro zajištění maximální dispergace oxidu antimonitého je výhodné použití rozvětveného polyetyleny s vysokou molekulovou hmotností. Při použití uvedených retardérů hoření je očekávaná hodnota kyslíkového čísla 23 až 26, což prakticky zajišťuje samozhášivost.

Přídavkem antistatických činidel například s hydroxylovými, aminovými a amidovými skupinami, s terciální aminoskupinou nebo éterovou skupinou lze dosáhnout snížení měrného povrchového odporu z 10^{14} a výše na hodnoty v rozsahu 10^9 až 10^{11} ohmu, což splňuje podmínky antistatické úpravy u náročných plochých výrobků, jako jsou fólie. Potom dochází jen k minimálnímu elektrostatickému nabíjení nebo se výrobky nenabíjí vůbec.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady.

Příklad 1

Směs s antistatickými samozhášivými vlastnostmi obsahuje
 80,00 % hmot. rozvětveného polyetylénu s indexem toku $0,3 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$
 7,75 % hmot. kopolymeru vinylchlorid-propylén (s obsahem 3,5 % hmot. propylénu
 o K hodnotě 58, obsahu chlóru do 55,2 %)
 7,75 % hmot. oxidu antimonitého
 4,00 % hmot. barev. toneru
 0,30 % hmot. cíničitého stabilizátoru (označení standard) u vzorku ozn. 1, - butyl-
 cíničitý ester karboxylové kyseliny
 0,20 % hmot. antistatického činidla na bázi alkylolamidů mastných kyselin (25 % hmot.
 monoetanolamid kyseliný olejové, 70 % hmot. dietanolamid kyseliný olejové,
 5 % hmot. trietanoleminové mýdlo kyseliný olejové).

Směs byla připravena na kalandru a vyrobený granulát zpracován na vytlačovacím stroji Ø šneku 90 mm, hubice Ø 500 mm na fólie o složené šíři 1 000 mm a tloušťce 0,15 mm. Fólie určené pro lutnové tahy do neuhelných dolů měly odpovídající vlastnosti, jak ukazuje tabulka 1, především se tento materiál dal zařadit do kategorie se sníženou hořlavostí a samozhášivými účinky (kategorie B).

Tabulka 1: Vlastnosti fólií

Vzorek č.	Max. intenzita el. pole ($\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Poločas zániku el. náboje (s)	Koef. stat.	tření kinet.	Hořlavost DIN 53 282
Standard	5,3	nevybíjí se	0,25	0,266	B
1	2,9	25	0,22	0,23	B

Metoda měření na elektrizačním přístroji FD-28, metodika VÚGPT.

Příklad 2

Na hnětiči byla zpracována směs o složení:

- 40 % hmot. rozvětveného polyetylenu s indexem toku $2 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$
- 43,35 % hmot. kopolymeru etylen-vinylacetát s obsahem VAC skupin 12 % index toku $2 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$.
- 8 % hmot. kopolymeru vinylchlorid-propylen (s obsahem 3,5 % propylenu, o K hodnotě 58, obsahu chloru do 55,2 %
- 8 % hmot. oxidu antimonitého
- 0,4 % hmot. cíníčitého stabilizátoru - oktylcíníčitý ester karboxylové kyseliny
- 0,25 % hmot. antistatického činidla na bázi alkylolamidů mastných kyselin (25 % hmot. monoetynolamidů kyselin řepkového oleje a 75 % hmot. distanolamidů kyselin řepkového oleje).

Granulát byl zpracován na provozním zařízení na fólie o tloušťce 0,12 mm, aplikační oblasti těchto fólií jsou izolace a fólie pro speciální použití. Materiál je možno zařadit do kategorie se sníženou hořlavostí a samozhášivými účinky; jak ukazuje tabulka, je dobře antistaticky upraven.

Tabulka 2: Vlastnosti fólií

Max. intenzita el. pole (kV.cm ⁻¹)	Poločas zániku el. náboje (s)	Koef. stat.	tření kin.	Hořlavost DIN 53 382
2,0	10	0,27	0,23	B

Směsí podle vynálezu lze použít nejen k výrobě fólií pro konstrukci lutnových tahů v dolech, ale i k výrobě vodních ucpávek pro trhací důlní práce, k výrobě nabíječích hadic, užívaných k bezvýlomové trhací práci v dolech a k oplášťování vodičů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Směs s antistatickými a samozhášivými vlastnostmi na bázi polyolefinů, jeho kopolymerů nebo směsí, vyznačující se tím, že obsahuje 40 až 80 % hmot. rozvětveného polyetylenu o indexu toku 0,15 až $4 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$, 7 až 15 % hmot. kopolymeru vinylchlorid-propylen s obsahem propylenu 3 až 10 % hmot., vztaženo na kopolymer nebo 5 až 20 % hmot. chlorovaných nebo bromovaných parafinů nebo cykloparafinů, 7 až 15 % hmot. oxidu antimonitého, 0,1 až 3 % hmot. stabilizátorů na bázi organocíníčitých esterů nižších mastných kyselin a antistatické činidlo v množství 0,01 až 1 % hmot.