



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238 478

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 12 83
(21) PV 9580-83

(51) Int. Cl.³
C 08 L 27/06,
C 08 K 3/24

(40) Zveřejněno 14 03 85

(45) Vydáno 01 10 87

(75)
Autor vynálezu

ŠPAŇHEL KAREL ing., VIZOVICE,
TOUFAR JAROSLAV ing., NAPAJEDLA,
PONIŽIL FRANTIŠEK ing. CSc., GOTTWALDOV,
VARMUŽA ZDENĚK, NAPAJEDLA

(54)

Měkčená polyvinylchloridová směs se sníženou hořlavostí

Účelem vynálezu je vytvoření optimálního retardačního systému, snižujícího hořlavost měkčené polyvinylchloridové směsi. V měkčené polyvinylchloridové směsi se aplikuje dihydrát síranu vápenatého v množství 2 až 50 hmot. dílů na 100 dílů polyvinylchloridu, u něhož uvolňování vody nastává již od 160 °C. Kombinací s klasickými retardéry (hydroxidy nebo hydráty) lze teplotní interval účinnosti rozšířit i na oblast vyšších teplot. Použitelný retardér $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ je dále výhodný tím, že je netoxický, při hoření neuvolňuje jedovaté zplodiny a je velmi levný. Směsi podle vynálezu je možno s výhodou použít k výrobě důlních dopravních pásů, ale i všude tam, kde se vyžaduje snížená hořlavost.

238 478

Vynález se týká měkčené polyvinylchloridové směsi se sníženou hořlavostí.

V současné době existuje velmi mnoho výrobků z měkčeného polyvinylchloridu, u nichž je z funkčního hlediska požadována snížená hořlavost. U výrobků, jako jsou polyvinylchloridové dopravní pásy pro důlní použití, koženky pro aplikaci v dolech a dopravních prostředcích, podlahoviny a pod., se vyžaduje samozhášivost. To znamená, že výrobek s touto vlastností v normálním ovzduší při zapálení sám uhasíná, respektive nezpůsobuje další šíření požáru. Samozhášivost lze např. hodnotit stanovením kyslíkového čísla dle ČSN 64 0756. Samozhášivý materiál musí mít kyslíkové číslo větší než 27.

Je známo, že samotný polyvinylchlorid je nehořlavý (kyslíkové číslo 46,3). Obsahuje totiž 56-58 % chlóru a při rozkladu uvolňuje dostatečné množství HCl, který neutralizuje reaktivní hydroxylové radikály vznikající v procesu hoření a tím inhibuje celý tento proces. Snížení odolnosti vůči hoření je u výrobků z měkčeného polyvinylchloridu způsobeno právě přidávkem změkčovačů, čímž se obsah chlóru ve výsledné směsi snižuje; současně se do hořlavosti směsi promítá také hořlavost daných změkčovačů.

K dosažení potřebné nehořlavosti měkčených polyvinylchloridových směsí se používá různých přísad-retardérů, které se liší svým účinkem, případně se svými účinky navzájem doplňují. Požadavky na ideální retardér hoření pro určitý polymer jsou následující:

- dobrá mísitelnost s polymerem
- účinnost v potřebném teplotním rozmezí dle druhu polymeru
- účinnost i v malých koncentracích
- ekonomická výhodnost

Přitom retardér nesmí mít negativní vliv na

- vlastnosti směsi, výrobku
- člověka přicházejícího do styku se směsí, výrobkem (dělník, spotřebitel).

Dosud se k dosažení potřebné nehořlavosti měkčeného polyvinylchloridu používá několika různých metod.

Nejrozšířenější je měkčení polyvinylchloridu nehořlavými změkčovadly na bázi esterů kyseliny fosforečné. Tento způsob snižování hořlavosti je dostatečně účinný, ale vede současně ke snížení odolnosti vůči nízkým teplotám a navíc zde hraje negativní roli toxicita použitých fosfátových změkčovadel.

Při použití klasických hořlavých změkčovadel se přidávají retardéry. Mohou to být organické sloučeniny obsahující chlór. Používá se např. chlorovaný parafín, který je však možno přidávat pouze v omezeném množství pro jeho málo mísitelnost s polyvinylchloridem.

Jinými používanými retardéry jsou anorganické prášky, jejichž zástupcem je Sb_2O_3 . Je to velmi účinný retardér, jeho nevýhodou je však toxicita látky samotné i produktů rozkladu při hoření - uvolňuje se jedovatý $SbCl_3$.

Poslední skupinu látek používaných jako retardéry hoření pro měkčený polyvinylchlorid tvoří látky uvolňující vodu, případně nehořlavé plyny. Mohou to být hydroxidy - hlinitý, hořečnatý vápenatý - nebo hydráty, většinou boráty, například :
 $2 ZnO \cdot 3 B_2O_3 \cdot 3 H_2O$, $BaB_2O_4 \cdot H_2O$, $2 CaO \cdot 3 B_2O_5 \cdot 5 H_2O$.
Tyto látky při zvýšení teploty nad určitou mez zřědují zónu hoření vodními parami, čímž dochází k poklesu teploty a účinnému snížení hořlavosti. Nevýhodou však je skutečnost, že k uvolňování vody dochází u těchto retardérů až při poměrně vysoké teplotě-

- 240 °C a výše, to znamená těsně před bodem vznícení měkčených polyvinylchloridových směsí, tedy bezprostředně před vznikem vlastního plamene.

Nevýhody dosud známých nehořlavých měkčených polyvinylchloridových směsí odstraňuje měkčená polyvinylchloridová směs se sníženou hořlavostí podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že směs, obsahující vedle polyvinylchloridu změkčovač nebo směs změkčovadel a případně další látky ze skupiny běžných přísad, jako jsou stabilizátory, plniva, pigmenty, kikry, nadouvačla, regulátory viskozity, případně klasické retardéry hoření hydroxidového nebo borátového typu, obsahuje jako retardér hoření dihydrát síranu vápenatého v množství 2-50 hmotnostních dílů na 100 dílů polyvinylchloridu.

Hlavní výhodou pro polyvinylchloridovou směs představuje u retardéru podle vynálezu skutečnost, že $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ uvolňuje vázanou vodu již od teploty 160 °C; tedy od teploty, při níž dochází k měknutí a tání materiálu. Přitom kombinací tohoto retardéru s hydroxidy nebo boráty lze teplotní interval účinnosti retarderčního systému rozšířit i na oblast vyšších teplot - až 310 °C.

Retardérem hydroxidového typu může být například hydroxid hlinitý, vápenatý nebo hořečnatý a retardéry borátového typu mohou být následující látky: $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

Další výhody řešení podle vynálezu spočívají v tom, že použitý retardér $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ je netoxický, při hoření neuvolňuje jedovaté zplodiny a je velmi levný. Ve směsi plní současně také funkci plniva.

Měkčené polyvinylchloridové směsi se sníženou hořlavostí podle vynálezu lze s výhodou použít ve formě impregnační pasty pro důlní dopravní pásy nebo ve formě fóliové krycí vrstvy těchto pásů.

Vlastnosti směsí podle vynálezu lze dokumentovat následujícími příklady. Složení směsí je uváděno v hmotnostních dílech.

Příklad 1

Impregnační pasta běžně používaná:

polyvinylchlorid pastotvorný emulzní k=70	100
dialkylarylfosfátové změkčovadlo	64
chlórparafin (42 % chlóru)	4
mikromletý vápenec	18
trichlóretylén	9

Kyslíkové číslo pasty činí 28,75.

Viskozita ihned po přípravě při smykové rychlosti 48 s^{-1} je 2 200 mPas.

Impregnační pasta podle vynálezu:

polyvinylchlorid pastotvorný emulzní k=70	100
dialkylarylfosfátové změkčovadlo	40
dioktylfthalát	24
trichlóretylén	11
$\text{Al}(\text{OH})_3$	33
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16

Kyslíkové číslo pasty činí 28,75.

Viskozita ihned po přípravě při smykové rychlosti 48 s^{-1} je 3 000 mPas, tedy dostatečně nízká pro impregnaci.

Směs dle vynálezu má stejné kyslíkové číslo při nižším obsahu polyvinylchloridu a při snížené hladině toxického a nákladného fosfátového změkčovadla.

Příklad 2

Směs pro krycí vrstvu běžně používaná:

polyvinylchlorid emulzní k=62	47
polyvinylchlorid suspenzní k=65	53
dialkylarylfosfátové změkčovadlo	16
chlórparafín /42 % chlóru/	9,5
dioktylfthalát	33,5
antistatické činidlo-neionogenní povrchově aktivní látka	9,5
tepelný stabilizátor organocíničitý	0,5

grafit	3,8
saze retortové	0,4
Al(OH) ₃	11
Sb ₂ O ₃	2

Podle uvedené receptury byla připravena fólie tloušťky 2 mm válcováním při T = 160 °C po dobu 10 minut a lisováním při T = 165 °C, tlaku 2 MPa po dobu 10 minut.

Fyzikálně-mechanické vlastnosti této fólie:

pevnost v tahu	9,94 MPa
tažnost	278 %
tvrdost	70 °Sh-A
odolnost vůči oděru	62,14 (Bussen-Schobach)
kyslíkové číslo	25,75

Směs podle vynálezu:

polyvinylchlorid emulzní k = 62	47
polyvinylchlorid suspenzní k = 70	53
dialkylarylfosfátové změkčovadlo	15
chlórparafín (42 % chlóru)	9,5
dioktylfthalát	36
antistatické činidlo-neionogenní povrchově aktivní látka	9,5
tepelný stabilizátor organocíničitý	0,5
grafit	3,7
Al(OH) ₃	4
CaSO ₄ ·2H ₂ O	10

Podle uvedené receptury byla připravena fólie tloušťky 2 mm stejným způsobem jako u dosud používané směsi.

Fyzikálně-mechanické vlastnosti této fólie:

pevnost v tahu	12,78 MPa
tažnost	330 %
tvrdost	74,5 °Sh-A

odolnost vůči oděru	97,68 % (Bussen- -Schlobach)
kyslíkové číslo	26,25 %

Směs dle vynálezu má vyšší fyzikálně-mechanické vlastnosti a rovněž vyšší odolnost vůči hoření, vyjádřenou vyšším kyslíkovým číslem.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

238 478

Měkčená polyvinylchloridová směs se sníženou hořlavostí, obsahující vedle polyvinylchloridu změkčovadlo nebo směs změkčovadel a další látky ze skupiny běžných přísad, jako jsou stabilizátory, plniva, pigmenty, křikry, nadouvadla, regulátory viskozity, případně klasické retardéry hoření hydroxidového nebo borátového typu, vyznačená tím, že obsahuje jako retardér hoření dihydrát síranu vápenatého v množství 2-50 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů polyvinylchloridu.