

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 476

(11) (B1)
(13)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 K 5/20
D 06 N 3/06

(22) Přihlášeno 01 07 86
(21) PV 5791-86.G

(40) Zveřejněno 10 02 89
(45) Vydáno 15 12 89

(75)
Autor vynálezu

BERAN MIROSLAV ing., PRAHA, FIALA FRANTIŠEK ing. CSc.,
BURIAN PETR ing., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Aktivátor rozkladu azodikarbonamidu

(47) Aktivátor rozkladu azodikarbonamidu pro výrobu lehčené polyvinylchloridové koženky s krycí vrstvou na bázi aromatických polyesterurethanů je tvořen nejméně jednou látkou ze skupiny dusitan draselný, dusitan sodný nebo dusičnan amonný a může obsahovat navíc hmotnostně 10 až 80 % dusičnanu draselného, dusičnanu sodného nebo jejich směsi a popřípadě jako rozpouštědlo hmotnostně 25 až 50 % vody nebo 50 až 95 % glycerinu, vztaženo vždy na hmotnost aktivátoru jako celku.

Vynález se týká aktivátoru rozkladu azodikarbonamidu, nejpoužívanějšího nadouvadla pro polyvinylchloridové pasty, polyolefiny a elastomery. Azodikarbonamid se rozkládá při 200 až 220 °C, což je pro většinu aplikací příliš vysoká teplota. Proto se teplota rozkladu azodikarbonamidu snižuje přidávkou aktivátorů do oblasti 160 až 170 °C. Používají se především sloučeniny vícemocných kovů, například olova, kadmia a zinku.

Převážná část v současné době vyráběných polyvinylchloridových koženek sestává z polymer-ní krycí vrstvy na bázi aromatických či alifatických polyesteruretanů, z lehčené vrstvy měkkého polyvinylchloridu, vytvořené za použití aktivátorů rozkladu azodikarbonamidu a z textilního podkladu.

Přes vynikající fyzikálně-mechanické a estetické parametry uvedeného typu koženek se proti jejich aplikaci v některých oblastech vyskytly určité výhrady. Jedna z příčin méně příznivého hodnocení spočívá ve změnách vlastností těchto materiálů s časem při dlouhodobém používání nebo uskladnění. Tyto změny, např. vytváření matného, neklouzavého povlaku na dlouho uskladněných koženkách, pokles či ztráta soudržnosti vrstev a pokles odolnosti vůči mechanickému poškození, byly často přisuzovány migraci změkčovadel nebo i degradaci. Nyní bylo prokázáno, že příčinou tohoto "stárnutí" materiálu je specifický typ degradačních reakcí v aromatické polyesteruretanové krycí vrstvě způsobený sloučeninami vícemocných kovů, které tvoří podstatu všech dosud používaných aktivátorů rozkladu azodikarbonamidu, někdy též označovaných termínem "kickery", v oblasti PVC plastisolových technologií.

Bylo dokázáno, že tyto sloučeniny ve značném rozsahu difundují z vrstvy PVC do vrstvy polyuretanu a že výše zmíněné reakce vedou k poklesu molekulové hmotnosti polymeru a ke vzniku nízkomolekulárních látek, které jsou příčinou již uvedených negativních jevů. Kromě toho dochází k postupnému poklesu až ztrátě pevnosti a později i tažnosti polyuretanové krycí vrstvy. V krajním případě je výsledkem degradačního procesu lepkavá hmota, nevykazující již elastické vlastnosti.

Rychlost tohoto procesu je kromě teploty ovlivňována typem použitého aromatického polyesteruretanu, dále typem a koncentrací použitého kickeru a rovněž použitými podmínkami želatiny při výrobě materiálu. Bylo zjištěno, že i u špičkových komerčních aromatických polyuretanů, doporučených pro účely kombinace s PVC, dochází při obvyklých koncentracích nejpoužívanějších kickerů a obvyklých podmínkách želatiny, tj. 3 min při 180 °C, v důsledku působení teploty 70 °C a relativní vlhkosti měření při 25 °C cca 40 %, která byla použita k urychlení procesu stárnutí, na dvojvrstvu polyuretan-lehčený PVC k výraznému poklesu pevnosti separovaného polyuretanového filmu již po jednom až dvou týdnech a že pokles má dále trvalý charakter. Po čtyřech týdnech začne výrazně klesat i tažnost polyuretanu.

Uvedené nevýhody odstraňuje aktivátor podle vynálezu, který obsahuje nejméně jednu ze skupiny látek tvořené dusitanem draselným, dusitanem sodným a dusičnanem amonným. Aktivátor podle vynálezu může dále obsahovat 10 až 80 % hmot. dusičnanu draselného, dusičnanu sodného nebo jejich směsi vztaženo na celkovou hmotnost aktivátoru.

Uvedené aktivátory se do plastizolů obtížně dispergují a jejich účinnost v nadouvacím procesu se ukázala závislá na stupni této dispergace.

Tento nedostatek je odstraněn přidávkou 25 až 95 % hmot. rozpouštědla, například 25 až 50 % hmot. vody nebo 50 až 95 % hmot. glycerinu, vztaženo na celkovou hmot. aktivátoru.

Naproti tomu aktivátor podle vynálezu působí jako středně rychlý až rychlý kicker, ale nezpůsobuje degradaci aromatických polyesteruretanů nebo je degradace při jeho použití podstatně pomalejší.

Vynález vytváří předpoklady pro plné využití vynikajících vlastností koženek na bázi kombinace vrstev aromatického polyuretan - lehčený PVC a pro jejich aplikaci i tam, kde dosud selhávaly z důvodu menší životnosti např. v čalounictví.

Způsob aplikace je dále objasněn v příkladech, ze kterých jsou zřejmé i účinky vynálezu.

P ř í k l a d 1

S použitím rychlomíchačky připravena základní pasta o složení

PVC emulzní pastotvorný	75 hmotnostních dílů
PVC mikrosuspenzní pastotvorný	25 hmotnostních dílů
di-2-etylhexylftalát	40 hmotnostních dílů
butylbenzylftalát	35 hmotnostních dílů
di-2-etylhexyladipát	5 hmotnostních dílů
plnivo	5 hmotnostních dílů
azodikarbonamid	3 hmotnostních dílů

Zhruba čtvrtina uvedené pasty byla smíchána se čtyřmi hmotnostními díly dusitanu draselného. S použitím třecího třívalce byl aktivátor rozetřen a jemně dispergován v uvedené části pasty a posléze provedena homogenizace se zbytkem základní pasty za použití rychlomíchačky.

Na separačním papíře byl opakovaným, trojnásobným nanášením a vysoušením komerčního roztoku aromatického polyesteruretanu (A), za použití přístroje Werner-Mathis, vytvořen film o tloušťce v rozmezí 0,1 až 0,15 mm. Tento film byl dále na separačním papíře převrstven dvěma vrstvami výše uvedené pasty. Tloušťky vrstev byly voleny tak, aby poměr plošných hmotností polyuretanu a PVC vrstev byl stejný jako u koženek, tj. pohyboval se celkově v rozmezí 1:5 až 1:7 a rovněž teplotní režim želatinace a lehčení byl stejný jako v případě koženek. Účinkem teploty 180 °C po dobu tří minut vznikla tedy v přístroji Werner-Mathis dvojvrstva polyuretan-lehčené PVC. Tato dvojvrstva byla rozdělena na dvě části. Druhá část byla vystavena účinkům teploty 70 ± 1 °C v horkovzdušné sušárně s nucenou cirkulací vzduchu po dobu 5 týdnů. Vzhledem k tomu, že se separace polyuretanového filmu od lehčené PVC vrstvy nedařilo pro vysokou soudržnost obou vrstev, byl z první části dvojvrstvy ihned po želatinaci odstraněn nános lehčeného PVC s použitím štípacího stroje tak, aby ulpělý PVC na polyuretanovém filmu byl co nejtenčí a mohl tedy ovlivnit pevnost polyuretanového filmu jen nepatrně. Pevnost v tahu tohoto filmu činila 44 MPa a objemová hmotnost lehčené PVC vrstvy činila 430 kg/m³. Pevnost polyuretanového filmu získaného stejným postupem z dvojvrstvy vystavené urychlenému stárnutí při 70 °C činila 39 MPa. Naproti tomu v případě, že bylo místo dusitanu draselného použito 1,75 hmotnostních dílů komerčního kapalného kickeru X na bázi zinku, činila pevnost v tahu polyuretanu po želatinaci 40 MPa a po stárnutí za stejných podmínek 23 MPa při objemové hmotnosti lehčené PVC vrstvy 350 kg/m³. V případě, že byl obsah stejného kickeru zvýšen na 3,5 hmot. dílů, byla pevnost polyuretanu po želatinaci 32 MPa a po stárnutí za uvedených podmínek 12 MPa při objemové hmotnosti lehčené PVC vrstvy 260 kg/m³.

P ř í k l a d 2

Podle postupu uvedeného v příkladě 1 byly do základní pasty uvedené v tomto příkladě dispergovány 4 hmot. díly dusitanu sodného. Vzniklá pasta byla nanášena na separační papír a želatinací při 180 °C po dobu 3 minut v přístroji Werner-Mathis získán lehčený PVC o objemové hmotnosti 770 kg/m³. Pokud byla za jinak stejných podmínek použita teplota želatinace 190 °C, činila objemová hmotnost 500 kg/m³.

P ř í k l a d 3

Podle příkladu 2 byla testována základní pasta obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu 4 hmot. díly dusičnanu amonného. Účinkem teploty 180 °C po dobu 3 minut bylo dosaženo objemové hmotnosti lehčeného PVC 315 kg/m³ a při 185 °C za jinak stejných podmínek 230 kg/m³.

P ř í k l a d 4

Dle postupu uvedeného v příkladě 1 bylo vyhodnoceno stárnutí komerčního polyuretanu B, vyznačujícího se střední soudržností s měkčeným PVC, v kombinaci se základnou PVC pastou, obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs sestávající z 1,38 hmot. dílů dusitanu draselného a 2,62 hmot. dílů dusitanu sodného. Pevnost polyuretanového filmu, který bylo možno v případě tohoto polyuretanu dokonale odseparovat od vrstvy lehčeného PVC, činila ihned po želatinaci 39 MPa při objemové hmotnosti lehčené vrstvy 410 kg/m^3 a po urychleném stárnutí popsaném v příkladě 1 činila 37 MPa. Naproti tomu při použití 1,75 hmot. dílů komerčního kickeru X na bázi zinku byly získány hodnoty 35 MPa, 340 kg/m^3 a 16 MPa. Při použití 3,5 hmot. dílů stejného aktivátoru X byly získány hodnoty 36 MPa, 230 kg/m^3 a 7 MPa. Při použití 3,5 hmot. dílů dalšího komerčního aktivátoru Y na bázi kadmia a zinku byly získány hodnoty 34 MPa, 230 kg/m^3 a 13 MPa. Ještě další komerční aktivátor Z na bázi kadmia a zinku poskytl při stejné koncentraci hodnoty 36 MPa, 245 kg/m^3 a 17 MPa. Postup přípravy pasty s uvedenou směsí dusitanů byl reprodukován s tím, že roztírání aktivátoru s pastou na tříválcí bylo 3x opakováno. Test provedený podle příkladu 2 při 180°C poskytl objemovou hmotnost 295 kg/m^3 .

P ř í k l a d 5

Podle příkladu 2 byla testována základní pasta obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs 1,47 hmot. dílů dusitanu sodného a 2,53 hmot. dílů dusičnanu draselného. Účinkem teploty 180°C po dobu 3 minut bylo dosaženo objemové hmotnosti lehčeného PVC 330 kg/m^3 a při 185°C za jinak stejných podmínek 260 kg/m^3 .

P ř í k l a d 6

Podle příkladu 2 byla testována základní pasta obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs 0,90 hmot. dílů dusitanu sodného a 3,10 hmot. dílů dusičnanu draselného. Účinkem teploty 180°C po dobu 3 minut bylo dosaženo objemové hmotnosti 420 kg/m^3 a při 185°C za jinak stejných podmínek 350 kg/m^3 .

P ř í k l a d 7

Podle příkladu 2 byla testována základní pasta obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs 3,65 hmot. dílů dusitanu draselného a 0,45 hmot. dílů dusičnanu sodného. Při teplotě želatinace 180°C bylo dosaženo objemové hmotnosti 410 kg/m^3 a při 185°C za jinak stejných podmínek 340 kg/m^3 .

P ř í k l a d 8

Podle příkladu 2 byla testována základní pasta obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs 3,18 hmot. dílů dusičnanu amonného s 0,82 hmot. dílů dusičnanu sodného. Při teplotě želatinace 180°C bylo dosaženo objemové hmotnosti 320 kg/m^3 a při 185°C 260 kg/m^3 .

P ř í k l a d 9

Dle postupu uvedeného v příkladě 1 a 3 bylo vyhodnoceno stárnutí aromatických polyuretanů A a B v kombinaci se základní pastou obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs 1,6 hmot. dílů dusitanu draselného, 0,28 hmot. dílů dusičnanu sodného a 2,12 hmot. dílů dusičnanu draselného. V případě polyuretanu A činila pevnost filmu, odděleného od lehčené PVC vrstvy ihned po želatinaci, 42 MPa, při objemové hmotnosti lehčené PVC vrstvy 350 kg/m^3 a po urychleném stárnutí, popsaném v příkladě 1, činila 40 MPa. V případě polyuretanu B byly za jinak stejných podmínek získány hodnoty 41 MPa, 430 kg/m^3 a 39 MPa. Vzhledem k získaným rozdílným hodnotám objemových hmotností byl stejně jako v příkladě 4 postup

přípravy pasty reprodukován, přičemž bylo po opakovaném roztírání aktivátoru s pastou dosaženo objemové hmotnosti při 180 °C 280 kg/m³ a při 185 °C 240 kg/m³.

P ř í k l a d 10

Podle příkladu 2 byla testována základní pasta obsahující jako kativátor rozkladu azodikarbonamidu směs 2,63 hmot. dílů dusičnanu amonného, 0,65 hmot. dílů dusičnanu sodného a 0,72 hmot. dílů dusičnanu draselného. Při teplotě želatinace 180 °C bylo dosaženo objemové hmotnosti 405 kg/m³, při teplotě 185 °C 310 kg/m³.

P ř í k l a d 11

Do základní pasty dle příkladu 1 byl za míchání v rychlomíchačce nadávkován postupně kapalný aktivátor rozkladu azodikarbonamidu složený ze 4 hmot. dílů dusitanu draselného a 1,5 hmot. dílů vody. jeho dispergace dokonačena dalším intenzivním mícháním po dobu 5 minut. Získaná pasta byla testována stejně jako v příkladě 2 s tím, že vlastní želatinaci pasty předcházelo vystavení účinkům teploty 100 °C po dobu 1 minuty. Při 180 °C bylo dosaženo objemové hmotnosti 390 kg/m³, při 185 °C 305 kg/m³.

P ř í k l a d 12

Podle postupu uvedeného v příkladě 11 byla připravena základní pasta obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs 1,38 hmot. dílů dusitanu draselného 2,62 hmot. dílů dusitanu sodného a 3,5 hmot. dílů vody. Testy provedené podle příkladu 11 poskytly pro 180 °C objemovou hmotnost 280 kg/m³ a pro 185 °C 220 kg/m³.

P ř í k l a d 13

Podle postupu uvedeného v příkladě 11 byla připravena základní pasta obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs 1,6 hmot. dílů dusitanu sodného, 0,28 hmot. dílů dusičnanu sodného, 2,12 hmot. dílů dusičnanu draselného a 3,5 hmot. dílů vody. Dle postupu uvedeného v příkladě 1 a 3 bylo vyhodnoceno stárnutí komerčního aromatického polyesterutanu B s tím rozdílem, že vlastní želatinaci PVC nánosů předcházelo jejich vysušení při 100 °C. Pevnost v tahu polyuretanu, odseparovaného ihned po želatinaci, činila 41 MPa při objemové hmotnosti lehčené PVC vrstvy 240 kg/m³ a po urychleném stárnutí činila 39 MPa. Kromě tohoto bylo v tomto případě vyhodnoceno urychlené stárnutí podle tzv. tropického testu, tj. 70 °C při 95% relativní vlhkosti. Pevnost v tahu polyuretanu B, odseparovaného ihned po želatinaci, činila 35 MPa při objemové hmotnosti 230 kg/m³ a po čtyřech týdnech stárnutí činila 31 MPa a po šesti týdnech stárnutí činila 29 MPa. Naproti tomu při použití 3 hmot. dílů komerčního aktivátoru X na bázi zinku činily hodnoty 32 MPa, 250 kg/m³, 3,3 MPa a 1,8 MPa. Dále byla v tomto případě zhotovena koženka, která měla společnou krycí vrstvu na bázi polyuretanu B tlustou 35 µm a na jedné části byla vrstva lehčeného PVC vytvořena z výše popsané pasty a na druhé části z níže popsané pasty, obsahující 3 hmot. díly komerčního aktivátoru X. Textilní vrstva byla rovněž společná pro obě části.

Tyto části koženky se po želatinaci při 175 °C po dobu 3 minut nelišily tloušťkou, která činila 0,9 mm a rovněž velikost dutinek lehčené vrstvy nevykazovala výrazných rozdílů. Koženka pak byla vystavena účinkům tropického testu po dobu 5 týdnů. Část vzorku, kde byl použit aktivátor podle vynálezu, vykazovala po tomto stárnutí odolnost proti opakovanému ohybu vyšší než 100 000 cyklů, zatímco druhá část vzorku, vytvořená s použitím komerčního aktivátoru X na bázi zinku, měla zcela narušenou krycí vrstvu po 5 500 cyklech na flexometru Bally.

Dále byl postup přípravy výše popsané pasty několikrát reprodukován a testy podle příkladu 11 poskytly při 180 °C objemovou hmotnost v rozmezí 230 až 250 kg/m³.

P ř í k l a d 14

Podle příkladu 11 byla testována základní pasta obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs 3,18 hmot. dílů dusičnanu amonného, 0,82 hmot. dílů dusičnanu sodného a 2 hmot. díly vody. Při 180 °C bylo dosaženo objemové hmotnosti 440 kg/m³ a při 185 °C 310 kg/m³.

P ř í k l a d 15

Podle příkladu 11 byla testována základní pasta obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs 2,63 hmot. dílů dusičnanu amonného, 0,65 hmot. dílů dusičnanu sodného, 0,72 hmot. díl dusičnanu draselného a 2 hmot. díly vody. Při 180 °C bylo dosaženo objemové hmotnosti 450 kg/m³ a při 185 °C 360 kg/m³.

P ř í k l a d 16

Podle příkladu 11 byla testována základní pasta obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs 4 hmot. dílů dusičnanu amonného a 4 hmot. díly glycerinu. Při 180 °C bylo dosaženo objemové hmotnosti 270 kg/m³, při 185 °C 215 kg/m³.

P ř í k l a d 17

Podle příkladu 11 byla testována základní pasta obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs 6 hmot. dílů dusičnanu amonného a 15 hmot. díl glycerinu. Při 180 °C bylo dosaženo objemové hmotnosti 230 kg/m³ a při 185 °C 220 kg/m³.

P ř í k l a d 18

Podle příkladu 11 byla testována základní pasta obsahující navíc 10 hmot. dílů dalšího plniva a jako aktivátor směs 2 hmot. dílů dusičnanu amonného a 40 hmot. dílů glycerinu. Při 180 °C bylo dosaženo objemové hmotnosti 270 kg/m³ a při 185 °C 230 kg/m³.

P ř í k l a d 19

Podle postupu uvedeného v příkladě 11 byla připravena základní pasta obsahující jako aktivátor rozkladu azodikarbonamidu směs 3,18 hmot. dílů dusičnanu amonného, 0,82 hmot. dílů dusičnanu sodného a 4 hmot. díly glycerinu. Dle postupu uvedeného v příkladě 1 a 3 bylo vyhodnoceno stárnutí komerčního aromatického polyesteruretanu B v kombinaci s uvedenou pastou. Pevnost v tahu polyuretanu odseparovaného ihned po želatinaci činila 36 MPa při objemové hmotnosti lehčené PVC vrstvy 270 kg/m³ a po urychleném stárnutí dle příkladu 1 činila pevnost v tahu odseparovaného polyuretanu 27 MPa.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Aktivátor rozkladu azodikarbonamidu při výrobě lehčených polyvinylchloridových koženek s krycí vrstvou na bázi aromatických polyesteruretanů, vyznačující se tím, že je tvořen nejméně jednou látkou ze souboru dusitan draselný, dusitan sodný a dusičnan amonný.

2. Aktivátor podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje až 80 hmotnostních procent dusičnanu draselného, dusičnanu sodného nebo jejich směsi vztaženo na hmotnost aktivátoru.

3. Aktivátor podle bodu 1 a 2, vyznačující se tím, že obsahuje hmotnostně 25 až 50 % vody nebo 50 až 95 % glycerinu, vztaženo hmotnost aktivátoru.