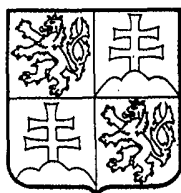


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 534

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 27/06
C 08 K 3/10

(21) PV 7916-88.Y

(22) Prihlásené 02 12 88

(40) Zverejnené 14 11 89

(45) Vydané 25 06 91

(75) Autor vynálezu

KABÁTOVÁ VIERA ing.,
TRUCHLIK ŠTEFAN RNDr., ŽILINA,
KOŠÍK ŠTEFAN ing., BRATISLAVA,
BALOG KAROL ing. CSc., IVANKA PRI DUNAJI,
ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE,
DIMUN MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA

(54)

Polyvinylchloridová kompozícia
s redukovaným uvoľnením dymu

(57)

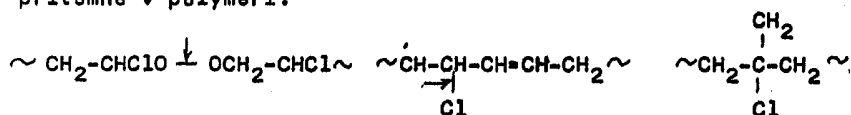
Podstatou riešenia je účinnejšia redukcia dymu účinkom koordinačne naviazanej zlúčeniny medi na - Cl skupinu retardovaného polyméru. Množstvo naviazanej zlúčeniny sa pohybuje v rozmedzí 0,1 až 15 % hmot. na hmotnosť polyvinylchloridu. Riešenie je využiteľné v podnikoch, ktoré vyrábajú PVC, resp. ho spracúvajú.

Vynález sa týka polyvinylchloridovej (PVC) kompozície s redukovaným uvoľnením dymu, pričom vyššieho účinku sa dosahuje vhodným naviazaním retardéru, čo sa prejaví vo vyššej kvalite výrobkov.

Materiály na báze PVC v svetovej produkcii plastov zaberajú popredné miesto a je realný predpoklad ďalšieho rastu. Používa sa k dokončovacím prácam v stavebníctve, k obkladom miestností a striech, v elektrotechnickom priemysle pri výrobe káblov, ďalej k výrobe rôznych predmetov hospodárskeho a spotrebného charakteru. Pre ďalšie rozširovanie materiálov na báze PVC popri znižovaní horľavosti je potrebné venovať pozornosť potlačaniu tvorby dymu. V súčasnosti je známe a patentované veľké množstvo PVC kompozícií so zníženou tvorbou dymu a preštudované základné mechanizmy účinku retardérov na tvorbu dymu.

Teplná degradácia a horenie PVC spojené s uvoľnením zmesi plynov, tvorbou kvapôčok kvapalných látok (hmly) a tuhých jemných častíc (dymu). Mechanizmus procesov horenia závisí na rade faktorov: teplote, rýchlosti ohrevu, prostredí (obsahujúce kyslík alebo inertné plyny), prítomnosti zdroja ohňa, prítomnosti ďalších zložiek (prísady).

Termický rozklad z PVC môže byť iniciovaný rôznymi typmi slabých väzieb, ktoré sú prítomné v polyméri.



Propagácia reťazovej reakcie má viacero alternatív. Môže to byť napádanie polymérneho reťazca chlórovým atómom, pri ktorom sa odštiepi chlorovodík.

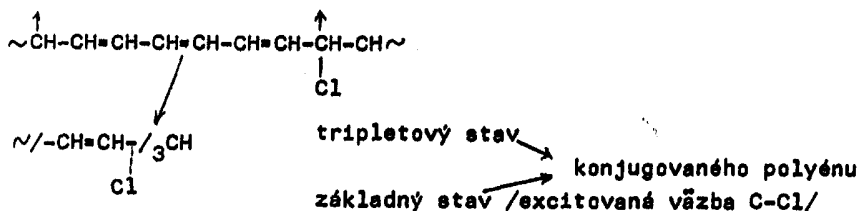


Uvoľnenie chlorovodíku začína pri teplotách okolo 100 °C a je prakticky jediným prchavým produktom do 220 °C.

Fragmentačnou reakciou alkylového makroradikálu sa uvoľňuje do ďalšieho propagačného cyklu chlórový atóm a v chrbtici makromolekuly sa vytvorí dvojité väzba:

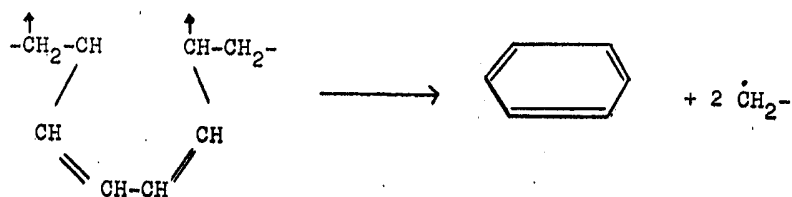


Dvojité väzba uľahčuje ďalšie odštiepenie susedných atómov chlóru za vzniku allylového radikálu, či už iniciačnej, alebo prenosovej reakcie. Uvedeným mechanizmom sa hromadia dvojité väzby do polyénovej štruktúry, ktorá znížením termostability vytvoreného intermediátu ďalej urýchľuje proces dehydrochlorácie. Konjugovaný polyén sa ľahko dostáva do vzbuđeného tripletového stavu. Pri návrate do základného singletového stavu sa uvoľní energia, ktorá môže excitovať susednú väzbu C-Cl.



Uvoľnený chlórový atóm sa zúčastní ďalej propagačnej reakcie.

Excitovaný dien je prekursorom cyklickej štruktúry, napr. benzénu.

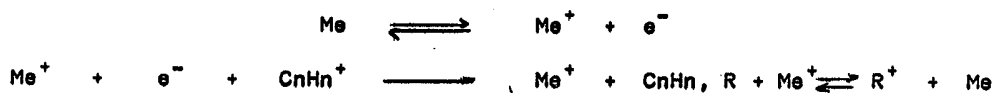


čo je neočakávané pri pohľade na chemickú štruktúru východiskového polyméru, ale potvrdené analýzou splodín.

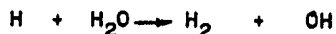
Predstava radikálového mechanizmu procesov tepelnej degradácie PVC nie je všeobecne prijatá, napriek obsiahlym diskusiám sa pripúšťa molekulová eliminácia chlorovodíka pri katalytickom pôsobení ďalšej molekuly chlorovodíka, ako aj iónový priebeh dehydrochloračnej reakcie.

Proti radikálovému mechanizmu tepelnej degradácie PVC sa okrem katalytického pôsobenia HCl uvádzajú ešte ďalšie dôvody: katalytické pôsobenie Fe^{3+} a Zn^{2+} chloridov na rýchlosť dehydrochlorácie, neprítomnosť molekulárneho vodíka a chlóru v rozkladných produktoch, ktoré by mali vznikať v stupni terminácie. Aj keď sa uvedené fakty môžu vysvetliť predstavou súboru reakcií makroradikálov, nemožno zatiaľ vylúčiť súčasný priebeh rozkladnej reakcie, ale aj iným ako radikálovým mechanizmom. Predložené základné mechanizmy deštrukcie sa stále dopĺňujú novými poznatkami.

Významné postavenie v prípade redukcie dymu majú kovy, ktoré atakujú uhľovodíkové ióny v zmysle schémy:



Protidykový účinok v plameni majú kyslík obsahujúce prísady typu oxidu sírčitého, oxidu dusnatého atď. Mechanizmus ich pôsobenia sa spojuje s katalýzou rozkladu pár vody:



Kyslík obsahujúce zlúčeniny majú sklon k záchytu elektrónu a tvorbe záporných iónov. Ich rekombinácia s uhľovodíkovými iónmi (CnHn^+) vedie k zníženiu pravdepodobnosti nukleácie uhlíkových častíc.

Praktický význam majú zlúčeniny Al, B, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, P, V, W, Zn, ktoré jednak promotujú tvorbu uhlíka v kondenzovanej fáze, a tiež sa zúčastňujú v procesoch potlačovania vzniku sadzí v plynnej fáze.

Termické reakcie spojené s degradáciou a horením PVC je možné ovplyvňovať kvalitou a množstvom prísad. Svoju úlohu konkrétne v znížení tvorby dymu má kvalita plastifikátorov a plnidiel. Obsah plastifikátora závisí od určenia kompozície alebo výrobku, pričom obyčajne sa pohybuje v rozmedzí od 30 do 90 % hmotnosti PVC. Plastifikátory na báze organických esterov/ftaláty, adipáty, sebakáty atď./ podstatne zvyšujú sklon k tvorbe dymu. Výnimkou sú kompozície plastifikované triarylfosfátmi s obsahom plnidiel (O.CH.Ku-

lev a kol.: Obzor inf. Ser. Akryláty i polyvinylchlorid. M. NIITECHIM, 1986/. USA pat. č. 4 170 584 doporučuje použitie zlúčeniny získanej katalitickou eterifikáciou glykolov alebo glycerínu furfurylalkoholom alebo furfurylchloridom.

Plnidlá môžu byť aktívne a interné. Oba typy plnia funkciu riedidiel reaktívnych plyných explodín, pričom aktívne sa zúčastňujú v procesoch horenia. Medzi aktívne plnidlá pre PVC materiály patria hydroxid hlinitý, mastenec, hydratovaný oxy-chlorid horčnatý, hydratované uhličitany a pod. (Jap. pat. č. 50 065 540, USA pat. č. 3957 723 at.). Z uvedených plnidiel sa uvoľňuje voda, alebo oxid uhličitý pri teplotách blízkyh teplote rozkladu polyméru.

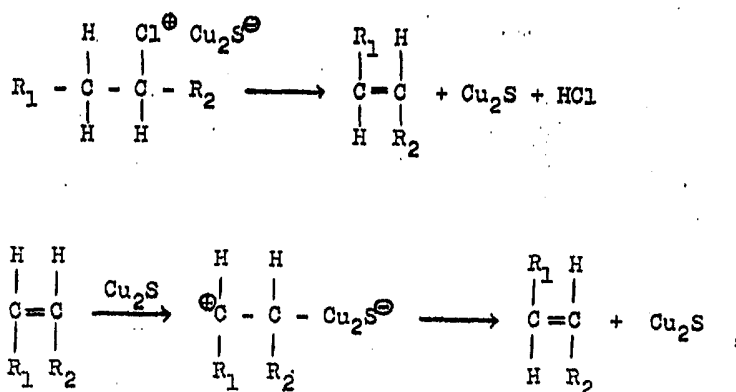
V poslednom období sa doporučuje ako efektívne retardéry dymu Cl-obsahujúcich vinyllových polymérov oxid molybdénový a molybdáty amínov. (G.A.Skinner, P.J.Haines: Smoke suppressant additives and their applications, New technology to reduce fire losses cost, Elsevier-London-New York 1986 str. 138, USA pat. č. 405 3451, č. 405 3453, č. 405 3454, č. 3903 028, č. 405 3455, č. 405 5537, č. 405 5538, č. 4266 051). Rozšírené je použitie molybdátu melamínu v zmesi so zlúčeninou medi, bizmutu, cínu, kadmia, zinku, manganu, železa, niklu atď.

Pozornosti si zasluhuje použitie medi a jej zlúčenín, napr. oxidov a sulfidov medi (USA pat. č. 3 903 028, č. 3 922 248, č. 3962 163). Nedostatkom uvedených riešení je skutočnosť, že zmiešanie PVC a účinného aditíva i s prihliadnutím na ich granulometriu nezabezpečuje požadovanú kvalitu kompozície.

Uvedenú nevýhodu známeho stavu rieši tento vynález, podľa ktorého polyvinylchloridová kompozícia s redukovaným uvoľnením dymu pri horení obsahuje koordináčne naviazanú zlúčeninu medi prostredníctvom atómu medi, s výhodou sirnik medi, na-Cl skupinu retardovaného polyméru, v množstve 0,1 až 10 % hmot. vztiahnuté na hmotnosť polyvinylchloridu.

Výhodou kompozície s redukovaným uvoľnením dymu podľa vynálezu je skutočnosť, že účinná zložka retardéru je koordináčne naviazaná k PVC, čím sa blokuje segregácia a vytváranie nežiadúcich koncentračných gradientov pri spracovaní. Okrem účinnejšej redukcie dymu sa získajú výrobky so zlepšenými fyzikálno-chemickými vlastnosťami.

Účinok vynálezu znázorňuje schéma:



a je doložený, ale nie obmedzený nasledujúcim príkladom.

Príklad 1

K dispozícii sú tri vzorky polyvinylchloridu deklarovaného pod označením Slovinyl EP - 702 /CHZWP n.p. Nováky/. Vzorka č. 1 je referenčná - neupravená. U vzoriek č. 2 a 3 je koordinačne naviazaný Cu_2S . Retardačný účinok na tvorbu dymu ukazuje tabuľka 1.

Tabuľka 1

Vzorka č.	Koordinačne viazaný Cu_2S (% hmot.)	$F_x/\%$	$t = 780^\circ\text{C}$	
			$D_s/25/$	g.m^{-2}
1	0 referenčná	29	438,2	$\pm 0,9$
2	4,8	48	261	$\pm 5,6$
3	9,3	100	0	

F_x - intenzita svetla prešlého homogennou vrstvou dymu

$D_s/25/$ - merná optická hustota dymu v zmysle ČSN 64 0150.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Polyvinylchloridová kompozícia s redukovaným uvoľnením dymu pri horení, vyznačujúca sa tým, že obsahuje koordinačne naviazanú zlúčeninu medi prostredníctvom atomu medi, s výhodou sirič medí, na - Cl skupinu retardovaného polyméru, v množstve 0,1 až 15% hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť polyvinylchloridu.