

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

50989

Patent dodatko-  
wy do patentu: \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 31. X. 1963 (P 102 869)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 21. III. 1966

Kl. 39b, 9  
39 b<sup>3</sup>, 13/10

MKP C 08 a, d 13/10

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Lubomir Horyl, mgr inż. Tadeusz Woj-  
towicz, mgr inż. Jerzy Zawada

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”, Kędzierzyn (Polska)

## Sposób wytwarzania modyfikowanych środków porotwórczych na bazie N,N,-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy

1

N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroamina jest znanym środkiem porotwórczym, stosowanym do produkcji gumy mikroporowatej. Proces porowania gumy tym środkiem przebiega w podwyższonej temperaturze, na przykład w 160°C, oraz pod zwiększonym ciśnieniem, na przykład około 200 atn. W tych warunkach N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroamina zawarta w mieszance gumowej rozkłada się z wydzielaniem azotu, nadając gumie strukturę porowatą. Ponieważ w czasie porowania przebiega równocześnie proces wulkanizacji gumy, pory przestrzennie utworzone wydzielaniem się pęcherzyków ułatwiających się gazów i par zostają utrwalone w formie mikrobanieczek.

Głównym produktem rozkładu N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy jest azot. Obok azotu pojawia się nieco aldehydu mrówkowego, metyloamin oraz pary wodnej.

Wydzielające się niewielkie ilości formaldehydu oraz metyloamin są nieprzyjemne i szkodliwe dla pracowników obsługujących mieszalniki walcowe i prasy wulkanizacyjne. Metyloaminy posiadają przenikliwy zapach, zbliżony do zapachu ryb. Obuwie wykonane na podszewkach z gumy mikroporowatej sporządzonej przy użyciu N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy wykazuje nieprzyjemny, charakterystyczny zapach przez bardzo długi okres czasu.

W handlu spotyka się N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminę w postaci zmieszanej z róż-

2

nymi substancjami. Jako dodatek może być stosowana glina kaolinowa, kalafonia i oleje mineralne. Substancje te jednakże nie eliminują nieprzyjemnego zapachu tworzącego się w czasie rozkładu N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy i nie usuwają przykrego zapachu gumy.

W krajowej literaturze występuje wzmianka na temat możliwości usuwania zapachu metyloamin. Według danych literaturowych ten przykry zapach można wyeliminować przez dodatek do N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy żywicy melaminowej lub mocznikowej, albo mocznika z gliceryną. Literatura nie podaje, na czym polega działanie tych dodatków, ani też stanu skupienia wymienionych żywic, ilości dodawanych substancji oraz sposobu ich mieszania z N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminą.

Z własności chemicznych mocznika nie wynika jego bezpośrednie powinowactwo do metyloamin.

Podstawowa literatura chemiczna wskazuje na fakt, że nitrozoaminy ulegają łagodnej redukcji z wytworzeniem dwualkilowych pochodnych hydrazyny. Połączenia hydrazynowe odznaczają się własnościami silnie redukującymi. Mogą one redukować N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminę do metyloamin, na przykład do trójmetyloaminy. Taki mechanizm tworzenia się metyloamin jest tym bardziej prawdopodobny, że w procesie wulkanizacji gumy występują warunki redukcyjne.

Źródłem powstawania trójmetyloaminy może

być również aldehyd mrówkowy. Aldehyd ten z solami amonowymi reaguje w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, a więc w warunkach wulkanizacji i porowania gumy, wytwarzając trójmetyloaminę w postaci soli. Śladowe ilości siarczanu amonowego mogą być zawarte w N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminie w formie zanieczyszczenia, pochodzącego z procesu syntezy.

Wiadomo, że aminy trzeciorzędowe mają powinowactwo chemiczne do nadtlenu wodoru, tworząc aminotlenek, który posiada charakter zasadowy i nie wykazuje nieprzyjemnego zapachu.

Stwierdzono, że nadtlenek wodoru powstający w czasie rozkładu niektórych substancji, a zwłaszcza wodoronadtlenku mocznika i nadwęglanu sodowego, posiada zdolność przeciwdziałania redukcji N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy w kierunku tworzenia się metyloamin, zaś z trójmetyloaminą tworzy trwały aminotlenek pozbawiony przykrego zapachu i wykazujący powinowactwo do jonów wodorowych. Mocznik, względnie biuret, tworzący się z rozkładu wodoronadtlenku mocznika, względnie wprowadzony obok nadwęglanu sodowego, wchodzi bardzo łatwo w reakcję z częścią aldehydu mrówkowego, eliminując przykry zapach formaldehydu. Tworzący się w czasie reakcji biuretovej amoniak w wyniku dezaminacji mocznika jest nie tylko akceptorem jonów wodorowych, lecz również reaguje z wolnym formaldehydem, tworząc sześciometylenocztteroaminę, która jest pozbawiona zapachu.

Wymienione substancje o charakterze nadtlenu ulegają rozkładowi w warunkach porowania i wulkanizacji gumy. Węglan sodowy i mocznik, względnie biuret, posiadają właściwości środków porotwórczych. Mocznik i jego pochodne wywierają również aktywujący wpływ na przyspieszacze wulkanizacji, wchodzące w skład mieszanek gumowych.

Przedmiotem wynalazku jest taki sposób wytwarzania modyfikowanych środków porotwórczych na bazie N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy, który umożliwia otrzymanie gumy mikroporowatej niemal całkowicie pozbawionej nieprzyjemnego zapachu i eliminuje wydzielanie się formaldehydu.

Istota wynalazku polega na uszlachetnianiu preparatów porotwórczych opartych o N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminę za pomocą dodatku wodoronadtlenku mocznika lub związku nadtlenu wodoru i związku amidowego np. nadwęglanu sodowego z mocznikiem lub jego pochodnymi.

Wodoronadtlenek mocznika wprowadza się do N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy w ilości 10—50% wagowych. Przy zastosowaniu mieszaniny związku nadtlenu wodoru i amidowego, stosuje się dodatek tych substancji do N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy w ilości 10—50% wa-

gowych, zachowując przy tym stosunek związku nadtlenu wodoru do związku amidowego jak 1—2:1.

W sposobie według wynalazku wykorzystano właściwość wyżej wspomnianych substancji uszlachetniających, charakteryzującą się tym, że ich temperatura rozkładu odpowiada warunkom termicznym porowania gumy przy użyciu N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy.

Stosując sposób według wynalazku otrzymuje się modyfikowane preparaty porotwórcze oparte na N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminie, które przy wytwarzaniu gumy mikroporowatej w dużym stopniu ułatwiają produkcję przez wybitną poprawę warunków bezpieczeństwa i higieny pracy. Obuwie produkowane z zastosowaniem gumy porowanej preparatami otrzymanymi sposobem według wynalazku nie wykazuje przykrego długotrwałego zapachu.

Przykład I. 64 kg nadwęglanu sodowego rozdrabnia się dokładnie w młynie kulowym. Osobno rozdrabnia się w młynie kulowym lub tarczowym 36 kg mocznika krystalicznego. Rozdrobniony nadwęglan sodowy i mocznik wprowadza się do mieszalnika z mieszadłem poziomym, na przykład typu „Werner” i miesza ze 100 kg N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy w ciągu około 0,5—1 godziny. Otrzymaną w ten sposób mączkę krystaliczną środka porotwórczego ładuje się po wymieszaniu do worków wykonanych z tworzywa sztucznego, które zamyka się szczelnie natychmiast po załadowaniu.

Przykład II. 35 kg wodoronadtlenku mocznika rozdrabnia się dokładnie, na przykład w młynie kulowym lub tarczowym. Rozdrobniony wodoronadtlenek mocznika wprowadza się do mieszalnika z mieszadłem poziomym i miesza z 65 kg N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy w ciągu około 0,5—1 godziny. Dalszy ciąg postępowania jest identyczny jak w przykładzie I.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanych środków porotwórczych na bazie N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy **znamienny tym**, że do N, N' - dwunitrozopięciometylenocztteroaminy wprowadza się wodoronadtlenek mocznika, lub związek nadtlenu wodoru i związek amidowy, na przykład nadwęglan sodowy i mocznik lub jego pochodne.
2. Sposób według zastrzeżenia 1 **znamienny tym**, że wodoronadtlenek mocznika wprowadza się do N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy w ilości 10—50% wagowych.
3. Sposób według zastrzeżenia 1 **znamienny tym**, że związek nadtlenu wodoru i związek amidowy wprowadza się do N,N'-dwunitrozopięciometylenocztteroaminy w ilości 10—50% wagowych, zachowując przy tym stosunek związku nadtlenu wodoru do związku amidowego jak 1—2:1.