

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

266 130

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 J 9/04

(21) PV 7351-87.V
(22) Prihlášené 12 10 87

(40) Zverejnené 14 03 89
(45) Vydané 13 09 90

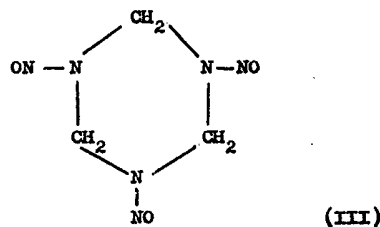
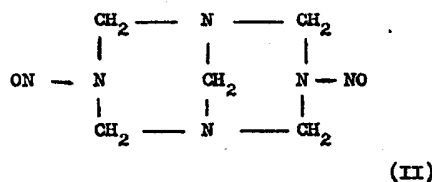
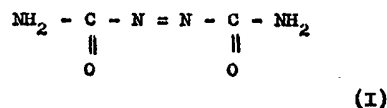
(75)
Autor vynálezu

DIMUN MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA, ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE,
FEDORÍK RADOVAN ing. CSc., TRENČÍN, MELICHER ROMAN ing.,
BÁNOVCE nad Bebravou, SUROVEC JÁN ing., NOVÁ DUBNICA, MIKEL MIROSLAV,
BISKUPICE, ŠUBERT JIŘÍ, ZLÍN, KABÁTOVÁ VIERA ing., DELKO DUŠAN ing.,
TRUCHLIK ŠTEFAN RNDr., ŽILINA

(54)

Modifikátor tepelnej stability a výťažku plyných splodín

(57) Riešenie je zamerané na ovplyvnenie fyzikálno-chemických charakteristík u zmesí obsahujúcich aktívne zložky nadúvadíel I, II alebo III. Podstatou je použitie dutých sklenených guľičiek charakterizovaných priemerom 0,1 až 500 µm, ako modifikátorov tepelnej stability a výťažku plyných splodín, v množstve 0,5 až 98,0 % hmot. na hmotnosť príslušnej aktívnej zložky. Riešenie je možné využiť pri výrobe nadúvadíel, resp. pri ich aplikácii vo výrobe ľahčených gumárenských a plastikárskych materiálov.



Vynález sa týka použitia dutých sklenených guľičiek ako modifikátorov tepelnej stability a výťažku plyných splodín u zmesí s obsahom aktívnych zložiek nadúvadiel.

Chemické nadúvadla, ako termodynamicky nestabilné substancie, inklinujú k nekontrolovateľným výbušným premenám. Nadúvadlá na báze 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (kódovo označované DNPT), v závislosti od požiadaviek výrobných technológií gumárskeho priemyslu a priemyslu plastických hmôt, obsahujú 40 až 90 % hmot. DNPT. Koncentrované nadúvadlo obsahuje určité množstvo minerálneho alebo iného oleja alebo iného flegmatizačného činidla pre zníženie prašnosti a citlivosti k rázu. Zvýšenie bezpečnosti pri preprave a skladovaní a zároveň zlepšenie zapracovateľnosti do ľahčenej zmesi a tým i póreznej štruktúry ľahčených výrobkov je dosahované i riedením aktívnej zložky neutrálnou anorganickou prísadou ako kaolínom, mikromletým vápencom, zeolitom, hydratovaným boraxom, oxidom horečnatým, síranom sodným, hydratovaným oxidom hliníťm, vodonerozpustnými močovinoformaldehydovými kondenzátmi a pod.

Pre odstránenie nepríjemného zápachu, ktorý je produkovaný termolýzou DNPT v procese ľahčenia najmä gumárskeho výrobkov, sú k aktívnym zložkám nadúvadiel pridávané dezodoračné činidlá typu zmesi metylolmočovín s metylénbismočovinou, poprípade zároveň i s polyolmi (glykol, glycerín a pod.), alebo biuret, vodonerozpustné deriváty močoviny, najmä zosieťované močovinoformaldehydové kondenzáty alebo produkty termolýzy močoviny a iné. Je možné použitie i ďalších typov zlúčenín ako dezodoračných činidiel, no tieto nie je možné k DNPT pridávať pred ich použitím v procese ľahčenia, nakoľko citeľne negatívne vplyvajú na stabilitu takto rezultujúcich zmesí, čo znižuje bezpečnosť práce a zvyšuje riziko požiaru pri ich skladovaní a použití. Platí to i o najstaršom a doteraz najpoužívanjšom dezodoračnom činidle pri ľahčení nadúvadlami na báze DNPT, ktorým je jemnozrnná močovina, resp. jej zmes s polyolmi a ďalšími prísadami, ktorá sa do ľahčenej zmesi pridáva separátne. Pri použití močovinového dezodorantu tiež niekedy dochádza k difundovaniu (vypocovaniu) močoviny na povrch výrobku, čo negatívne vplyva na estetický vzhľad výrobku.

Pri použití nadúvadiel na báze azo-dikarbonamidu, najmä v gumárskom priemysle, alebo pri ľahčení etylén-vinylacetátových kopolymérov, sa žiada ovplyvniť teplotu rozkladu tejto azozlúčeniny. Dosahuje sa toho prídavkami rôznych modifikátorov, najmä solí zinku, kadmia a iných kovov, hexametyltetramínu, biuretu, no tiež vodonerozpustných derivátov močoviny, 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, organických fosfátov a pod. Pri technickom azodikarbonamide okrem toho na jeho použiteľnosť v procese ľahčenia negatívne vplyva jeho sklon k aglomerácii pri skladovaní.

Tento vynález sa týka použitia dutých sklenených guľičiek charakterizovaných priemerom 0,1 až 500 μm , ako modifikátorov tepelnej stability a výťažku plyných splodín u azodikarbonamidu, 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triaza-cyklohexánu, a/alebo zmesí s obsahom týchto aktívnych zložiek nadúvadiel, v množstve 0,5 až 98,0 % hmot. na hmotnosť príslušnej aktívnej zložky.

Výhodou tohto vynálezu je technicko-ekonomická dostupnosť dutých sklenených guľičiek. Aplikáciou vedľajších frakcií guľičiek dôjde k zvýšeniu ekonomickej efektívnosti tejto výroby v dôsledku výhodného využitia guľičiek, ktoré sú pre iné spracovanie záťažou. Ďalšie výhody sú najmä v zvýšení výťažku plyných splodín a tepelnej stability aktívnej zložky nadúvadla v polymérnej zmesi, čo je dôležité pri jej predspracovaní (je daná ďalšia potenciálna možnosť úspory aktívnej zložky nadúvadla v procese ľahčenia), v prenoxe nízkej tepelnej vodivosti modifikátora na zníženie horľavosti a tiež v prenose nízkej objemovej hmotnosti, ktorá sa prejaví v zlepšení póreznej štruktúry ľahčeného materiálu, v znížení nákladov na prepravu a v znížení pracovnosti pri spracovaní nadúvadla.

Ako modifikátor môžu byť použité sklenené guľičky s priemerom 0,1 až 500 μm , s výhodou 20 až 120 μm , a hrúbky steny 0,1 až 10 μm , s výhodou 0,5 až 5 μm . Prítomnosť frakcie plných guľičiek neznižuje žiadany účinok modifikátora. Aplikované množstvo sklenených guľičiek sa pohybuje obyčajne v rozmedzí 0,5 až 60 % hmot. na hmotnosť rezultujúcej zmesi a je len

výnimočne nutné prekračovať túto hranicu. Účinok modifikátora je možné ovplyvňovať a riadiť povrchovými úpravami guľičiek napr. hydrofilnou, vodivostnou atď.

Vynález je ďalej objasnený na nasledujúcich príkladoch, ktorými ovšem rozsah nie je obmedzený ani vyčerpaný.

P r í k l a d 1

Pripraví sa vodný roztok vodného skla a kyseliny trihydrogenboritej v takom pomere, aby po utavení vzniklo sklo so zložením 75 % hmot. oxidu kremičitého, 22,4 % hmot. oxidu sodného a 2,6 % hmot. oxidu boritého. Takto pripravený roztok je pneumatically rozprášaný a dopravený do plameňa horáka, kde pri teplote $\sim 1300^\circ\text{C}$ a dobe zdržania 0,1 až 0,3 s prebieha celý proces tvorby dutých sklenených guľičiek. Zmes spalín a mikroguličiek sa rozdelí na filtračnom zariadení. Získajú sa guľičky v rozsahu veľkosti 1 až 150 μm s prevahou veľkosti 20 až 60 μm a hrúbkou steny $\sim 1\ \mu\text{m}$ (sytná hmotnosť 95 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

P r í k l a d 2

K dispozícii je technický 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán (DNPT) s obsahom 4,9 % hmot. 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazacyklohexánu (TMTA), azo-dikarbonamid (ADC), duté sklenené guľičky s hydrofilnou úpravou v rozsahu veľkostí 20 až 120 μm s prevahou veľkosti 70 μm a hrúbkou steny 3 až 5 μm (sytná hmotnosť 90 až 110 kg/m^3) označené PQ 400 a vedľajšia frakcia z výroby etylbenzénu (EDE 20). Z týchto surovín sú pripravené štyri vzorky.

- č. 1 DNPT (bezvodý)
- č. 2 DNPT + guľičky podľa príkladu 1 + EDE 20 (zmiešané v hmotnostnom pomere 6,5:2,5:1)
- č. 3 DNPT + guľičky PQ 400 + EDE 20 (zmiešané v rovnakom pomere ako u vzorky č. 2).
- č. 4 ADC + guľičky podľa príkladu 1 (zmiešané v hmotnostnom pomere 1:1).

Modifikovanou metodikou tepelného výbuchu podľa H. Henkina a R. Mc Gilla (Ind. Eng. Chem. 1952, 44, No. 06 1391 až 95) je DNPT a jeho zmesi špecifikované indukčnými periodami vzduchu v teplotnom rozmedzí 190 až 210 $^\circ\text{C}$. Z takto získaných hodnôt sú počítané energie vzduchu (E), extrapolovaná indukčná perióda výbuchu pre 150 $^\circ\text{C}$ (Tau_{150}) a spriemerovaná indukčná perióda vzduchu pre 190 $^\circ\text{C}$ (Tau_{190}).

Všetky vzorky sú špecifikované plynovým číslom. Namerané a vypočítané hodnoty reprezentuje tabuľka 1.

T a b u l k a 1

Vzorka č.	Aktivačná energia [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Indukčná perióda [s]		Plynové číslo [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]
		Tau_{150} (extra- polovaná)	Tau_{190} (spriemero- vaná)	
1	59,5	213,2	49,5	283,5
2	87,9	636,5	73,6	190,2
3	89,9	668,8	73,7	186,4
4	-	-	-	166,1

Vynález je možné využiť pri výrobe nadúvadí, resp. priamo vo výrobe ľahčených gumárenských a plastikárenských materiálov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Použitie dutých sklenených guľčiek charakterizovaných priemerom 0,1 až 500 μm , ako modifikátorov tepelnej stability a výťažku plyných splodín u azo-dikarbonamidu, 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu alebo 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazacyklohexanu, a/alebo zmesí s obsahom týchto aktívnych zložiek nadúvadiel v množstve 0,5 až 98,0 % hmot. na hmotnosť príslušnej aktívnej zložky.