



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231215

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 K 5/34

(22) Prihlášené 25 03 82
(21) (PV 2073-82)

(40) Zverejnené 28 10 83

(45) Vydané 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA,
TOMIS BORIVOJ ing. CSc., PARDUBICE, MIKEL MIROSLAV, BISKUPICE,
ŠUBERT JIŘÍ, GOTTWALDOV, KELLNER MICHAL ing., HUMENNÉ,
LIPKA RADISLAV, MICHALOVCE, FEDÁK JÁN, NIŽNÝ HRABOVEC,
FONIOK RUDOLF ing., KARVINA, PROCHÁZKA BOHUMIL ing.,
GAŠKO PAVOL ing., MICHALOVCE, BARŇÁK ŠTEFAN ing., HUMENNÉ,
FRIDRICH FRANTIŠEK ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob výroby nadúvadiel

1

Vynález sa týka jednoduchého spôsobu výroby nadúvadiel na báze 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, pričom podmienky sú volené tak, že vhodná aplikácia širokej škály technicky dostupných reaktívnych kondenzátov sa v podstatnej miere prejaví priaznivo na kvalite výrobkov, ekonomike výroby, ako aj vo vyššej bezpečnosti pri manipulácii, doprave a skladovaní nadúvadiel.

Nadúvadla na báze 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu sú z technicko-ekonomického hľadiska jedným z najrozšírenejších pomocných gumárenských prípravkov tohto druhu. Ich funkcia je založená na tepelnej reaktivite 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, v staršej literatúre nazývaného N,N'-dinitrózopentametylén-tetramín, s kódovým označením DNPT. Pri tepelnom rozklade tejto látky, ktorá je z hľadiska chemickej štruktúry N-Manichovou bázou, vznikajú primárne fragmenty, pravdepodobne metylénimino-vého typu. Tieto fragmenty vzájomnou kombináciou, resp. chemickou interakciou, s komponentami gumárenskej zmesi vytvárajú potom bližšie nešpecifikované, nepríjemne páchnuce zlúčeniny dusíka.

Odstránenie nepríjemného zápachu produktov termolýzy 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu svetoví výrobcovia zabezpečujú dezodorantami, ktoré dodávajú oddelene, alebo spolu v zmesi s účinnou zložkou nadúvadla. Z tých, ktoré sú známe z praxe a literatúry je potrebné spomenúť močovínový dezodorant, ktorého nedostatkom je zníženie stálosti a difundovanie ("vypocovanie") močoviny na povrch výrobku. Dezodoračne pôsobia tiež nižšie kondenzáty formaldehydu s močovinou alebo melamínom, teda dimetylolmočovina, resp. trimetylolmelamín (čs. pat. 121 445). Tento typ dezodorantu bol vylepšený aplikáciou kondenzátu 2 mólov močoviny s 1 móлом formaldehydu v alkalickom prostredí (čs. pat. 154 357), tento kondenzát sa k N,N'-dinitrózopentametylén-tetramínu pridáva vo forme cca 70 %-ného

231215

roztoku s teplotou cca 35 °C. Pokiaľ teda literatúra uvádza dezodoráciu močovinoformaldeh-
dovými kondenzátmi (čs. aut. osv. 196 956 a 196 957), sú tým myslené iba tieto nižšie
vodorozpustné produkty reakcie močoviny s formaldehydom v alkalickom prostredí (v podstate
ide o zmes mono- a dimetylolmočovín, v ktorých prvá prevláda). Nedostatkem aplikácie
kondenzátov močoviny s formaldehydom, získaných alkalicky katalyzovanou reakciou, je
hlavne fyzikálna stabilita, to je spiekanie sa a tvrdenie, pretože metylolmočoviny sa
časom (pôsobením rozkladných produktov N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu) vytvrdzujú -
- vykazujú vlastnosti močovinoformaldehdydového lepidla.

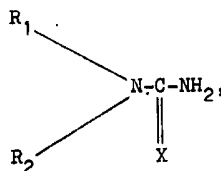
Z hľadiska manipulácie, skladovania a dopravy nadúvadla pôsobia mono- a dimetylol-
močoviny negatívne na tepelnú stálosť výrobku: prehriatie vzorky s hmotnosťou minimálne
25 kg, obsahujúcej 55 % hmot. N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu, na teplotu 46 až 50 °C
neodvratne vedie k jeho samozápalu. Z literatúry je známe použitie i iných látok hlavne
s väčšou molekulou než má močovina.

Firemná literatúra sa takto zmiňuje o melamíne, podobne aj franc. pat. č. 2 416 243.
V tomto prípade je potrebné si uvedomiť, že melamín je drahší ako močovina a tiež znižuje
stabilitu nadúvadla. Pre odstránenie zápachu produktov termolýzy 1,5-endometylén-3,7-
-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu sú navrhnuté aj iné deriváty karbamidu, ako napr.
nitro- a kyanoguanidín (jap. pat. č. 73 až 37 346), alebo guanidínnitrát a guanidíntiokyanát
(franc. pat. č. 2 354 360 a NSR pat. č. 2 723 446). Z derivátov s-triazínu je chránené
použitie kyseliny kyanúrovej a trihydrazino-s-triazínu (jap. pat. č. 73 až 37 347). Po-
zornosti si zaslúži spomenutie použitia tetrahydroimidazo-(4,5-d)-imidazol-2,5-(1H,3H)-
-diónu (čs. aut. osv. 227 909), derivátov trimetylolmetánu (čs. aut. osv. 230 312) a
uretánov (čs. aut. osv. 227 916), ako dezodorantov. Všetky tieto látky sú predovšetkým
z ekonomického hľadiska zatiaľ menej výhodné. Kyselina kyanúrová, ako látka protogenná,
znižuje stabilitu N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu, nitroguanidín a guanidínnitrát
sú výbušninami.

Pre úplnosť je potrebné dodať, že v japonskom patente č. 73 až 92 541 je chránené
použitie guanidínu, jeho N-metyl, N-etyl-, N-amino a N-nitroderivátov. Niektoré nedostatky
boli odstránené obmedzením rozpustnými a/alebo nerozpustnými produktami kondenzácie formal-
dehydu s močovinou a ich aktiváciou (čs. aut. osv. 227 904, 227 912). Medzi najvhodnejšie
dezodoranty po všetkých stránkach v súčasnosti je možné zaradiť sulfonované zlúčeniny
lignínu respektíve ich produkty s reaktívnymi močovinoformaldehdydovými kondenzátmi (čs.
aut. osv. 227 914).

V poslednom prípade sa myslí aplikácia práškoveho produktu kondenzácie, ktorý je
vhodný pre výrobu nadúvadiel s nízkym obsahom vody.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby nadúvadiel na báze 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-
-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu s obsahom dezodorantu uskutočňuje tak, že na miešanú vsádzku
nadúvadla, respektíve jeho zložky, sa pôsobí tekutými reaktívnymi kondenzátmi, pripravenými
kondenzáciou aspoň jedného amidu, tioamidu alebo amidínu všeobecného vzorca



kde X je kyslík, síra alebo NH, R₁ je vodík a R₂ znamená vodík, NH₂ alebo CN alebo tiež X
spolu s R₁ a R₂ je zvyšok aminosubstituovaného triazínového prstenca, s kondenzačným
prostriedkom obsahujúcim aldehyd s 1 až 3 atómy uhlíka, s výhodou formaldehydu alebo
glyoxal, a zosieťovadlom, s výhodou sulfonovanými derivátmi lignínu v množstve 0,8 až

6,8 hmot. dielov na 1 hmot. diel reaktívnych kondenzátov, vztiahnuté na sušinu, až sa na jeho čiastočkách vytvorí v "in situ" aspoň čiastočne vytvrdená vrstva dezodorantu.

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je skutočnosť, že aplikáciou širokej škály technicky dostupných reaktívnych kondenzátov a vhodného zosieťovadla sa získa nadúvadlo a neselegregujúci dezodorantom, čo sa ďalej prejaví priaznivo na kvalite výrobku a výrobných nákladoch. Popri tom, vzhľadom na známy stav techniky, sa ušetrí energia, ľudská práca a investície. Nadúvadlá sú dezodorantom natoľko stabilizované v gumárenskej zmesi, že sú vhodné pre vytlačovanie predliskov na linke so studeným zásobovaním (možnosť zníženia spotreby nadúvadla v procese ľahčenia). Nemalým prínosom je tiež zvýšenie bezpečnosti pri manipulácii, doprave a skladovaní.

K príprave reaktívnych kondenzátov ako zložky zo skupiny amidu, tioamidu alebo amidínu je možné použiť napr. močovinu, tiomočovinu, guanidín, dikyandiamid, melamín a pod. Ako kondenzačný prostriedok zo skupiny aldehydov je možné použiť najmä formaldehyd, glyoxal, ale aj krotónaldehyd, izobutylaldehyd a iné.

K praktickému využitiu v súčasnosti majú najbližšie močovinoformaldehýdové predkondenzáty z dôvodu surovinovej zaistenosti a cenovej výhodnosti. Osvedčilo sa použitie pojidiel na tejto báze používaných v drevospracujúcom priemysle k lepeniu drevených konštrukcií, veľkoplošných materiálov, najmä drevotrieskových a drevovláknitých dosiek, dýh, preglejok, kartónu, papiera, nedrevných odpadov a pod. Je potrebné si uvedomiť, že ich priemyselná výroba veľmi rýchlo stúpa vo svete, ako aj u nás. Táto skutočnosť si vyžaduje hľadať nové aplikačné možnosti využitia veľkotonážne vyrábaných močovinoformaldehýdových pojidiel, ktorých širšie použitie je do určitej miery obmedzené. K riešeniu tohto problému môže čiastočne prispieť aj tento vynález.

Ako zosieťovadla je možné použiť širokej škály dostupných zlúčenín, najmä kyseliny a ich deriváty, z ktorých je potrebné uviesť aminokyseliny, halogénkarboxylové kyseliny, akrylové kyseliny, sulfonované zlúčeniny lignínu hlavne vo forme lignosulfonovej kyseliny, s výhodou vo forme jej solí sodných, vápenatých a horečnatých. Ďalej furfurilalkohol, polyvinylacetát, laktámy, N-dihydroxylalkylarylamidy, chlór-sulfopolyetylén, sulfát-alkoholické výpalky atď.

Ďalšie podrobnosti v celom rozsahu spôsobu podľa vynálezu sú prezentované, vzhľadom na rovnaký mechanizmus všetkých reaktívnych kondenzátov, len reaktívnymi močovinoformaldehýdovými kondenzátmi a sulfonovanými zlúčeninami lignínu ako zosieťovadlom, nijak však obmedzeným a sú zrejme z nasledujúcich príkladov.

P r í k l a d 1

725 hmot. dielov technického 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu s obsahom 10,5 % hmot. vody sa v hnietiči zmieša so 100 obj. dielmi sulfitových výluhov (obsah sušiny 334 hmot. dielov v 1 000 obj. dieloch lúhov, to je pridá sa 33,4 hmot. dielov sušiny výluhov). Na túto vsádku sa pôsobí 40 hmot. dielmi 66 %-ného roztoku predkondenzátu to je 26,4 hmot. dielov sušiny) s molárnym pomerom formaldehydu k močovine 1,4:1. Po 15 minútovej homogenizácii je do hnietiča pridané 135 hmot. dielov gumárenského kaolínu a zmes sa homogenizuje ďalších 20 minút. Rezultujúce nadúvadlo vo forme našľahanej pasty sa balí bežným spôsobom.

Po 4 hodinovom státi pasta stuhne, ale dá sa veľmi ľahko rozotrieť. Analýzou stanovený obsah vody vo vyrobenom nadúvadle je 15,7 % hmot.

Pomocou izotermicky realizovanej špecifikácie indukčných period vzbuchu pre teplotné rozmedzie 190 až 220 °C sú stanovené aktivačné energie vzbuchu (E) a extrapolované hodnoty indukčných period pri 100 °C (τ_{100}):

- samotná zmes ... $E = 65,86 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\tau_{100} = 5\,590,0 \text{ s.}$

- zmes s komponentami gumárenskej zmesi:
 $E = 39,31 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\tau_{100} = 763,2 \text{ s.}$

Stabilitné údaje pre východzí 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán sú:

$E = 45,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\tau_{100} = 744,1 \text{ s.}$

- zmes s komponentami gumárenskej zmesi:
 $E = 37,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\tau_{100} = 210,7 \text{ s.}$

Pr í k l a d 2

660 hmot. dielov technického 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu s obsahom 1,6 % hmot. vody, 190 hmot. dielov gumárenského kaolínu a 120 obj.dielov sulfidových výluhov rovnakých, ako v príklade 1 (to je 40 hmot. dielov sušiny výluhov) sa zhomogenizuje v hnietiči (5 minút) a k rezultujúcej zmesi sa pridá 32 hmot. dielov 67 %-ného roztoku predkondenzátu (to je 21,44 hmot. dielov sušiny) s molárnym pomerom formaldehydu k močovine 1,8:1,0. Po 30 minútovej homogenizácii rezultuje polosypká zmes, ktorá obsahuje 11,3 % hmot. vody. Stabilitné charakteristiky získané ako v príklade 1, u tejto zmesi sú:

- samotná zmes ... $E = 73,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\tau_{100} = 10\,492,8 \text{ s.}$

- zmes s komponentami gumárenskej zmesi:
 $E = 42,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\tau_{100} = 472,9 \text{ s.}$

Pr í k l a d 3

Vplyv nadúvadíel podľa príkladov 1 a 2 na vulkanizačný systém gumárenskej zmesi sa sleduje vo vzťahu ku komerčnému výrobku Chempor PC-65 (obsahuje 65 % hmot. 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 20,5 % hmot. komplexu metylolmočoviny s močovinou, resp. s metylénbismočovinou, a 14,5 % hmot. vody), ako štandardu pre teplotu vulkanizácie 155 °C pomocou rheometru "Cone Rheometer" typ 100. Výsledky prezentuje tabuľka:

Nadúvadlo	$M_{\min}$ (Nm)	$M_{\max}$ (Nm)	t_{bl} (s)	t_{v90} (s)	t_A (s)
Chempor PC-65	6,6	20,0	320	780	230
Zmes podľa príkladu 1	5,7	18,1	315	885	271
Zmes podľa príkladu 2	5,8	18,0	400	960	295

V tabuľke $M_{\max}$ je maximálny krútiaci moment

$M_{\min}$ je minimálny krútiaci moment

t_{bl} je zpracovateľská bezpečnosť

t_{v90} je doba optimálnej vulkanizácie

t_A je doba počiatku uvoľňovania plynov (rozkladu zmesi)

Z tabuľky je vidieť, že nadúvadla podľa tohto vynálezu majú na vulkanizačný systém priaznivejší vplyv, ako Chempor PC-65. Zamiešavanie do gumárenskej zmesi nadúvadiel vyrobených podľa príkladov 1 a 2 je lepšie, ako v prípade Chemporu PC-65 a zápach pri vulkanizácii porovnateľný s aplikáciou Chemporu PC-65.

Pr í k l a d 4

300 hmot. dielov technického 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu s obsahom 1 % hmot. vody a 80 hmot. dielov zrážaného uhličitanu vápenatého sa zhomogenizuje v hnietiči s k tejto vsádke sa súčasne pridáva 85 obj. dielov sulfitových výluhov, ako v príklade 1, a 9 hmot. dielov 67 %-ného roztoku močovinoformaldehydového predkondenzátu s molárnym pomerom formaldehydu k močovine 1,8:1,0. Uvedené dávkovanie predstavuje 28,4 hmot. dielov sušiny sulfitových výluhov na 6 hmot. dielov sušiny predkondenzátu. Zmes sa ďalej 30 minút mieša. Vzniká pasta, ktorá svoju konzistenciu udržiava aj po 6 mesačnom skladovaní pri 20 až 26 °C. Obsah vody v tejto paste je 15,7 % hmot. Stabilitné charakteristiky, stanovené ako v príklade 1, sú:

- samotná zmes ... $E = 68,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\tau_{100} = 4\,981,6 \text{ s.}$

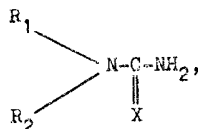
- zmes s komponentami gumárenskej zmesi:

$E = 37,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\tau_{100} = 467,5 \text{ s.}$

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby nadúvadiel na báze 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, s obsahom dezodorantu, vyznačujúci sa tým, že na miešanú vsádku nadúvadla, respektíve jeho zložky, sa pôsobí tekutými reaktívnymi kondenzátmi, pripravenými kondenzáciou aspoň jedného amidu, tioamidu alebo amidínu všeobecného vzorca



kde X je kyslík, síra alebo NH, R_1 je vodík a R_2 znamená vodík, NH_2 alebo CN alebo tiež X spolu s R_1 a R_2 je zbytok aminosubstituovaného triazínového prstenca, s kondenzačným prostriedkom obsahujúcim aldehyd s 1 až 3 atómami uhlíka, s výhodou formaldehyd alebo glyoxal, a zosieťovadlom, s výhodou sulfonovanými derivátmi lignínu v množstve 0,8 až 6,8 hmot. dielov na 1 hmot. diel reaktívnych kondenzátov, vzťahnuté na sušinu, až sa na jeho čiastočkách vytvorí v "in situ" aspoň čiastočne vytvrdená vrstva dezodorantu.

2. Spôsob výroby nadúvadíel podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako reaktívneho kondenzátu je použité močovinoformaldehýdového predkondenzátu s molárnym pomerom formaldehydu k močovine 1:1 až 2:1, s výhodou s molárnym pomerom formaldehydu k močovine 1,4:1 až 1,8:1.