



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 262

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 05 83
(21) (PV 3097-83)

(51) Int. Cl.³ C 08 K 5/34;
C 08 K 5/52;
C 08 K 5/22

(40) Zveřejněno 14 05 84
(45) Vydáno 01 04 87

(75)
Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE,
DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA,
LICHVÁR MILAN ing. CSc.,
ZEMANOVÁ EVA ing., MICHALOVCE,
MIKEL MIROSLAV, BISKUPICE,

ŠUBERT JIŘÍ, GOTTWALDOV,
TRUHLÍK ŠTEFAN RNDr., ŽILINA,
HUSÁROVÁ MÁRIA ing.,
MAGURA MIROSLAV ing., MICHALOVCE

(54) Modifikované nitrosaminy nebo směsi na jejich bázi

U nitrosaminů nebo směsí na jejich bázi, zejména nadouvadel s nitrosaminovou aktivní složkou, dochází přidavkem triarylfosfátů nebo směsných triarylfosfátů k významnému zvýšení tepelné stability rezultující směsi. Uvedená aditiva současně potlačují prašnost směsi, figurují jako flegmatizační činidla, plastifikátory a retardéry hoření. Takto modifikované nitrosaminy nebo jejich směsi s dalšími komponenty, nacházejí použití především jako nadouvadla plastických hmot nebo gumárenských výrobků; využitím v uvedeném smyslu je do lehčené hmoty současně zanášen retardér hoření.

Vynález se týká modifikace nitrosaminů nebo směsí na jejich bázi triarylfosfáty nebo směsnými triarylfosfáty.

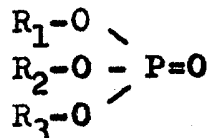
Nitrosaminy, jako termodynamicky nestabilní substance, jeví sklon nekontrolovaně podléhat výbušným přeměnám. U technicky atraktivních výrobků na bázi nitrosaminů je tato jejich nežádoucí vlastnost potlačována flegmatizací nebo ředěním inertními aditivy. V případě gumárenských nadouvadeců s nitrosaminy jako aktivními složkami však tradiční flegmatizační činidla, jako voda a minerální nebo silikonové oleje, mohou vykazovat nepříznivý vliv na kvalitu lehčeného výrobku. Vůbec problematická je flegmatizace nitrosaminů, které by mohly být exploatovány jako trhaviny laborované litím. Z důvodů pokrytí požadavků speciálních a nových aplikací uvedené skupiny nitrososloučenin je zejména v ČSSR vyvíjena zvýšená aktivita v oblasti modifikace jejich vlastností.

Podle tohoto vynálezu je modifikace vlastností nitrosaminů, především však zvýšení jejich tepelné stability, dosaženo přidavkem triarylfosfátů nebo směsných triarylfosfátů k nitrosaminu nebo směsi na jeho bázi v množství 0,1 až 60 % hmot., s výhodou v množství 3,9 až 50 % hmot. na hmotnost nitrosaminu.

Pod pojmem triarylfosfáty jsou myšleny substance obecného vzorce $R-O-\frac{1}{3}P=O$, kde R- je fenyl, chlor- resp. polychlorfenyl, brom- resp. polybromfenyl, methyl- resp. dimethylfenyl, izopropyl- resp. diizopropylfenyl, izobutyl- resp. diizobutylfenyl, bifenylyl, alkylchlor-

resp. alkylbromfenyl a_{pod.} Tato skupina fosfátů je charakterizovaná obsahem 5 až 10 % hmot. fosforu.

Pod pojmem směsné triarylfosfáty jsou myšleny substance obecného vzorce



kde skupiny R_1 , R_2 a R_3 mohou být vzájemně rozdílné, nebo může na př. $R_1 = R_2$, při čemž kterákoliv z těchto skupin může být chemicky definována jako některá ze skupin R u triarylfosfátů /viz předcházející/. Směsné triarylfosfáty jsou charakterizovány obsahem 4 až 9 % hmot. fosforu.

Výhodou tohoto vynálezu je především významné zvýšení tepelné stability nitrosaminů nebo směsí na jejich bázi technicky a ekonomicky snadno dostupným aditivem; tento vyšší účinek má velký význam pro bezpečnost práce v oblasti skladování, dopravy a manipulace s výrobky na bázi nitrosaminů. V případě nadouvaděl s aktivní složkou nitrosaminovou přistupuje i potlačení jejich prašnosti a snížení hořlavosti lehčeného organického materiálu /aplikované fosfáty jsou retardéry hoření polymerů/. V případě litých trhavin na bázi nitrosaminů přistupuje ještě zvýšení tekutosti v roztaveném stavu a potlačení křehkosti ztuhlé taveniny, neboť triarylfosfáty a směsné jejich analogy figurují obecně jako plastifikátory.

Modifikace podle tohoto vynálezu nitrosaminů nebo směsí na jejich bázi triarylfosfáty nebo směsnými triarylfosfáty nebyla v literatuře dosud popsána; je dokumentovaná následujícími příklady, které však v žádném případě nevylučují možnou variabilitu postupu modifikace.

Příklad 1

K dispozici je trikresylfosfát se sníženým obsahem o-izomerů, charakterizovaný obsahem 8,4 % hmot. fosforu.

Dále je k dispozici směsný triarylfosfát s převažujícím obsahem tris/izopropylfenyl/fosfátu, obsahující však i trifenylfosfát, bis/izopropylfenyl/fenylfosfát,

izopropylfenyl-difenylfosfát a deriváty trifenylfosfátu s jednou nebo dvěma izopropyl-skupinami na některém z fenylů; tento směsný triarylfosfát, v ČSSR vyráběný pod firemním názvem Retar 131, je charakterizovaný obsahem 7,48 % hmot. fosferu.

Z vodného methanolu rekrystalizovaná N-methyl-N-nitroso-močovina /MNU/ slouží jako výchozí nitrosamin pro přípravu směsí:

Směs A: polopasta s obsahem 10,1 % hmot. trikresyl-fosfátu;

Směs B: polesypká s obsahem 3,9 % Retar 131;

U výchozí MNU, jakož i směsí A a B je specifikována tepelná stabilita pomocí neizotermické diferenční termické analýzy /DTA/, pracující s rychlostí lineárního vzestupu teploty $5^{\circ}\text{.min}^{-1}$, měřicím rozsahem 1 mV na škálu stupnice a navážkami vzorku 80-90 mg. Výsledky prezentuje následující tabulka; v ní zlom exotermy udává teplotu, při níž dochází ke skokovému prudkému zvýšení rychlosti rozkladu, vyústajícímu ve vzbuch vzorku.

Vzorek	Počátek	Zlom
	exotermy /°C/	exotermy /°C/
MNU	86,6	103,5
Směs A	96,3	110,4
Směs B	103,9	117,7

Příklad 2

K dispozici jsou arylfosfáty jako v příkladě 1 a dále technický 1,5-methano-3,7-dinitroso-1,3,5,7-tetraazacyklooktan /DNPT/. Z těchto surovin jsou připraveny směsi s obsahem vždy 20 % hmot. arylfosfátů. Stejným postupem, jako v příkladě 1, to je pomocí DTA, jsou u výchozího DNPT a korespondujících směsí specifikovány tepelné stability, prezentované následujícím tabelárním přehledem:

Vzorek	Počátek exotermie /°C/	První pík exotermie /°C/
výchozí DNPT	136,4	160,5
s trikresylfosfátem	145,9	vymizel
s fosfátem Retar 131	148,0	vymizel

Příklad 3

K dispozici jsou arylfosfáty jako v příkladě 1 a dále technický 1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazacyklohexan /NITROSOGEN/, s kterým byly v období II. světové války činěny pokusy aplikovat ho jako litou trhavinu. Z uvedených surovin jsou připraveny směsi:

Směs A: polopasta s obsahem 10,4 % hmot. trikresylfosfátu;

Směs B: polosypká s obsahem 6,3 % hmot. Retar 131

Stejným způsobem, jako v příkladě 1, je pomocí DTA specifikována stabilita, tabelárně prezentovaná v následujícím:

Vzorek	Počátek tání /°C/	Pík tání /°C/	Počátek exotermie /°C/
NITROSOGEN	92,2	99,7	136,5
Směs A	89,6	96,2	143,8
Směs B	89,2	97,5	139,3

Tavenina NITROSOGENu, obsahující arylfosfáty, je po ztuhnutí zřetelně méně křehká, jako tavenina výchozí substance; ztuhnutá Směs A vizuálně připomíná ceresin.

Příklad 4

Z technického 1,5-methano-3,7-dinitroso-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, směsného triarylfosfátu Retar 131 z příkladu 1 a dalších přísad /viz dále/ jsou připravena nadouvadla o složení /hmot. %/:

Směs A: 60 % 1,5-methano-3,7-dinitroso-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, 20 % vodonerozpustného močovinoformaldehydového kondenzátu o molovém poměru močoviny ku formaldehydu = 1:0,9 a 20 % Retar 131.

Směs B: 40 % 1,5-methano-3,7-dinitroso-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, 40 % sráženého uhličitanu vápenatého a 20 % Retar 131.

Směs C: 80 % 1,5-methano-3,7-dinitroso-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, 10 % sráženého uhličitanu vápenatého a 10 % Retar 131.

Všechny tyto směsi jsou sypké až polosypké a nemění svoji konzistenci ani po 180 dnech skladování při 20 až 23 °C. U výchozího nitrosaminu a směsí A a B byla pomocí DTA jako v příkladě 1, jen s měřicím rozsahem 2 mV, specifikována tepelná stálost:

Vzorek	Počátek exotermie /°C/	První pík exotermie /°C/
1,5-Methano-3,7-dinitroso- 1,3,5,7-tetraazacyklooktan	136,4	160,5
Směs A	151,2	vymizel
Směs B	147,8	vymizel

Směsi A, B a C byly podrobeny sledování z hlediska jejich vlivu na vulkanizační systém kaučukové směsi. Jako standard při tom bylo aplikováno komerční nadouvadlo firemního označení Chempor PC-65 /sestává z 65 % hmot. 1,5-methano-3,7-dinitroso-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, 20,5 % hmot. komplexu močoviny s methyloolmočovinou resp. methylenbis-močovinou a 14,5 % hmot. vody/. Vulkanizační charakteristiky

kaučukových směsí byly stanoveny na elastografu Göttfert při 155 °C - výsledky prezentuje tabulka:

Vzorek	M_{min} /Nm/	M_{max} /Nm/	t_{bl} /min/	$F_1/5 \text{ min/}$ /kN/
Chempor PC-65	0,18	0,72	3,0	1,68
Směs A	0,16	0,60	4,8	1,35
Směs B	0,16	0,60	3,7	1,38
Směs C	0,16	0,60	3,9	1,44

kde M_{min} je minimální krouticí moment

M_{max} je maximální krouticí moment

t_{bl} je zpracovatelská bezpečnost

F_1 je tlak uvolněného plynu v 5. minutě zkoušky

Růstové vlastnosti kaučukových směsí s obsahem nadou-
vadatel Směs A a C jsou stejné, jako směsi Chempor PC-65.
Vmíchávání do kaučukové směsi nadouvadatel Směs A, B a C
bylo lepší, než komerčního Chemporu PC-65.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 262

Modifikované nitrosaminy nebo směsi na jejich bázi, vyznačující se tím, že obsahují 0,1 až 60 % hmot., s výhodou obsahují 3,9 až 50 % hmot. triarylfosfátů nebo směsných triarylfosfátů, počítáno na hmotnost nitrosaminu ve směsi s triarylfosfátem nebo směsným triarylfosfátem, při čemž triarylfosfáty nebo směsné triarylfosfáty obsahují 4 až 10 % hmot. fosforu, s výhodou obsahují 7,48 až 8,4 % hmot. fosforu.