

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232633
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁵
C 08 K 5/34

(22) Prihlášené 19 05 83

(21) {PV 3515-83}

(40) Zverejnené 18 06 84

(45) Vydané 15 12 86

(75)
Autor vynálezu

DIMUN MILAN ing., PAULOVIČ MILAN ing., PRIEVIDZA,
BREINDLOVÁ ZDEŇKA ing., MATOUCH MILOSLAV ing., PRAHA,
MIKEL MIROSLAV, BISKUPICE, ŠUBERT JIŘÍ, GOTTWALDOV,
TRUHLÍK ŠTEFAN RNDr., KABÁTOVÁ VIERA ing., ŽILINA,
ZEMANOVÁ EVA ing., ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE

(54) Modifikované nadúvadlo na báze 1,5-metano-3,7-dinitrózo-
-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu

1

2

Vynález rieši modifikáciu nadúvacích zmesí na báze 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu prídavkom oligomérov a/alebo polymérov na báze derivátov oxiránu v množstve 1 až 60 % hmot. na hmotnosť rezultujúceho nadúvadla, pričom stredná molekulová hmotnosť aplikovaných oligomérov a/alebo polymérov činí 106,1 až 25 000. Nadúvadla podľa vynálezu sú vhodné najmä pre ľahčenie produktov priemyslu umelých hmôt.

Vynález sa týka modifikácie nadúvadla na báze 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu oligomérmí a/alebo polymérmí na báze derivátov oxiránu.

Jednou z negatívnych vlastností termodynamicky nestabilných substancií, bežne používaných ako nadúvadla v gumárskom a plastikárskom priemysle, je ich prašnosť, najčastejšie eliminovaná flegmatizáciou minerálnymi alebo silikónovými olejmi, alebo tiež vodou. Uvedené flegmatizanty, najmä voda, však v niektorých prípadoch nie sú žiaduce, nakoľko môžu nepriaznivo ovplyvniť kvalitu ľahčeného výrobku (napr. výrobkov z tvrdých epoxidových integrovaných pien pre účely elektrotechniky).

V prípade 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (kódové označenie DNPT), jedného z ekonomicky najdostupnejších nadúvadiel vôbec, je ďalšou negatívnou vlastnosťou vznik nepríjemne páchnuvich produktov jeho termolýzy pri uľahčení najmä gumárskych výrobkov. Tvorbu týchto produktov je možné potlačiť použitím aditív k nadúvadlu a/alebo gumárskej zmesi, schopných vystupovať ako reaktants v N-Mannichových kondenzáciách a/alebo ktoré majú charakter protogénnych substancií s relatívne nízkou tenziou pár v oblasti teplôt 120 až 160 °C (najčastejšie glycerín alebo etylénglykol).

Podľa tohto vynálezu je modifikácia vlastností nadúvadla na báze 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu dosahovaná prídavkom oligomérov a/alebo polymérov na báze derivátov oxiránu, s výhodou polyetylénglykolov, polypropylénglykolov alebo diglycerínu, v množstve 1 až 60 % hmot., s výhodou v množstve 11,2 až 30 % hmot. na hmotnosť rezultujúcej nadúvacej zmesi, pričom stredná molekulová hmotnosť týchto oligomérov a/alebo polymérov činí 106,1 až 25 000, s výhodou činí 166,1 až 20 000; len výnimočne je potrebné uvedené rozsahy množstiev a molekulových hmotností prekročiť.

Výhodou tohto vynálezu je technická a ekonomická dostupnosť modifikujúcej zložky. Voľbou vhodnej molekulovej hmotnosti tejto zložky, to je použitím aditíva uvedeného typu viskózneho alebo voskovitej konzistencie alebo vo forme prášku, je možné zamedziť segregácii zložiek nadúvadla i pri vysokom obsahu modifikátora, čo je ďalšou výhodou postupu podľa tohto vynálezu. Pri ľahčení gumárskych výrobkov nadúvadlom podľa tohto vynálezu je zreteľne potlačený vznik nepríjemne zapáchajúcich produktov, teda netoxickým modifikátorom na báze oligomérov a/alebo polymérov derivátov oxiránu je možné nahradiť toxický a výrazne horľavejší etylénglykol, čo je tiež výhodou tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu modifikované nadúvadlo je obzvlášť vhodné pre výrobu tvrdých epoxidových integrovaných pien, pre

ľahčenie disperzií, k regulácii mernej nábojovej hmotnosti zmesných trhavín a pod.

Spôsob modifikácie podľa tohto vynálezu nadúvadla na báze 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu oligomérmí a/alebo polymérmí na báze derivátov oxiránu nebol v literatúre doposiaľ popísaný, je dokumentovaný nasledujúcimi príkladmi, ktoré však v žiadnom prípade nevylučujú možnú variabilitu tohto spôsobu.

Príklad 1

K dispozícii je technický suchý 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán (DNPT) a technický polyetylénglykol o strednej molekulovej hmotnosti 600 (PEG-600). Z uvedených surovín je v malaxéri pripravená polopastovitá zmes o zložení (% hmot.): 84,0 % DNPT, 14,5 % PEG-600 a 1,5 % vody. Skladovaním pri teplote 20 až 23 °C po dobu 90 dní táto zmes nemení svoju konzistenciu.

Príklad 2

K dispozícii je technický 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán (DNPT) ako v príklade 1, technický polypropylénglykol o strednej molekulovej hmotnosti 3000 (PPG-3000) a zrážaný uhlíčan vápenatý. Z uvedených surovín je pripravená polosypká zmes o zložení (percenta hmot.): 64,7 % DNPT, 11,2 % PPG-3000, 22,0 % uhlíčitanu vápenatého a 1,1 % vody. Zmes svoju konzistenciu nemení ani po skladovaní 90 dní pri teplote 20 až 23 °C.

Príklad 3

K dispozícii je 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán ako v príklade 1, vodonerozpustný močovinoformaldehydový kondenzát o molovom pomere močoviny ku formaldehydu vo hmote 1:0,9 a čistý diglycerín. Z uvedených surovín je v malaxéri pripravená polosypká zmes o zložení (% hmot.): 39,0 % DNPT, 29,7 % močovinoformaldehydového kondenzátu, 30 % diglycerínu a 1,3 % vody. Zmes svoju konzistenciu nemení po skladovaní 90 dní pri teplote 20 až 23 °C.

Príklad 4

K dispozícii je technický 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán s obsahom 5,1 % hmot. vody a ďalej je k dispozícii polyetylénglykol o strednej molekulovej hmotnosti 20 000 (práškový PEG-20 000). Z uvedených surovín je pripravená sypká zmes o zložení (% hmot.): 47,5 % DNPT, 49,8 % PEG-20 000 a 2,7 % vody. Zmes svoju konzistenciu nemení po 90dňovom skladovaní pri 20 až 23 °C.

Príklad 5

K dispozícii je neizotermická diferenčná termická analýza (DTA), pracujúca s rýchlosťou lineárneho vzostupu teploty $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, meriacim rozsahom 1 mV na škálu stupnice a navážkami vzorky 80 až 90 mg. Pomocou tejto DTA sú špecifikované tepelné stability východiskového DNPT a zmesi z predchádzajúcich príkladov, pričom porovnávacou zmesou je komerčné nadúvadlo s firemným označením Chempor PC-65 (pozostáva z 65 % hmot. DNPT, 20,5 % hmot. komplexu močoviny s metylolmočovinou, resp. metylénbismočovinou a 14,5 % hmot. vody). Výsledky prezentuje tabuľka:

Zmes	Počiatok exotermického rozkladu ($^{\circ}\text{C}$)
východiskový DNPT	131,4
Chempor PC-65	62 až 68
podľa príkladu 1	100,5; 105,8*
podľa príkladu 2	134,1
podľa príkladu 3	114,5
podľa príkladu 4	108,3

Poznámka: * hodnota po 7 dňoch skladovania;

Príklad 6

Do 100 hmot. dielov epoxidovej živice, zohriatej na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, je postupne vmiešaných 0,55 hmot. dielov emulgátoru silanového typu, 45 hmot. dielov roztopeného tetrahydroftalanhydridu, 0,3 hmot. dielov urychľovača na báze terc. amínu a nakoniec 1 hmot. diel nadúvadla podľa príkladu 1. Dobře zhomogenizovaná zmes je naliata do formy, vyhriatej na teplotu $130\text{ }^{\circ}\text{C}$; vytvrdzovanie pri teplote $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ prebieha po dobu 12 hodín. Rezultuje výrobok s rovnakými fyzikálno-mechanickými vlastnosťami (okrem mernej hmotnosti), aké má výrobok neľahčený.

Príklad 7

Do 100 hmot. dielov epoxidovej živice, zohriatej na teplotu $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, je postupne vmiešaných 100 hmot. dielov mletého kryštalického kremeňa (plnivo) tiež predohria-

teho na teplotu $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,55 hmot. diela emulgátoru silanového typu, 45 hmot. dielov roztopeného tetrahydroftalanhydridu a 0,4 hmot. diela urychľovača na báze terc.-amínu. Po dokonalej homogenizácii, pri ktorej dochádza k postupnému ochladeniu masy, je pri teplote 110 až $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ pridaných 0,5 hmot. dielov nadúvadla podľa príkladu 1. Dobře zhomogenizovaná masa je potom naliata do formy, vyhriatej na $130\text{ }^{\circ}\text{C}$; vytvrdzovanie prebieha po dobu 12 h pri teplote $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Týmto postupom je možné ušetriť približne 40 % hmot. východiskovej živice.

Príklad 8

Za štandardných podmienok je sledovaný vplyv zmesí podľa príkladov 1, 2 a 3 na vulkanizačný systém gumárenskej zmesi pri použití komerčného nadúvadla Chempor PC-65 (zloženie viď príklad 5) ako zmesi porovnávacej. Merania sú realizované reometrom Monsanto Cone pri teplote $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ich výsledky prezentuje tabuľka:

Zmes	t_{b1} (s)	T_{90} (s)
Chempor PC-65	380	1050
podľa príkladu 1	290	760
podľa príkladu 2	480	1050
podľa príkladu 3	250	820

Z tabelárneho prehľadu je zrejmý známy urýchľujúci vplyv polyetylén glykolov na vulkanizáciu, premietajúci sa ako do bezpečnosti vulkanizácie (hodnoty t_{b1}), tak do doby optimálnej vulkanizácie (hodnoty T_{90}).

Nadúvací schopnosť zmesí podľa príkladov 1, 2 a 3 je porovnateľná s Chemporom PC-65 tak, ako aj schopnosť dezodoračná.

Charakteristiky uvedených zmesí sú sledované pomocou elastografu Göttfert pri teplote $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ v pätej minúte skúšky; výsledky prezentuje tabuľka:

Zmes	Prítlačná sila (kN)
Chempor PC-65	0,72
podľa príkladu 1	0,70
podľa príkladu 2	0,86
podľa príkladu 3	0,83

PREDMET VYNÁLEZU

Modifikované nadúvadlo na báze 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, vyznačujúce sa tým, že ako modifikátor obsahuje oligoméry a/alebo polyméry na báze derivátov oxiránu, s výhodou obsahuje polyetylén glykoly, polypropylén glykoly

alebo diglycerín, v množstve 1 až 60 % hmot., s výhodou v množstve 11,2 až 30 % hmot. na hmotnosť rezultujúcej nadúvacej zmesi, pričom stredná molekulová hmotnosť týchto oligomérov a/alebo polymérov činí 106,1 až 25'000, s výhodou činí 166,1 až 20 000.