



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

230319
(11) (B1)

(22) Prihlásené 21 06 82
(21) (PV 4597-82)

(40) Zverejnené 30 12 83

(45) Vydané 15 10 86

[51] Int. Cl.⁵
C 08 K 5/34
C 08 K 5/23
//C 07 D 257/02
C 07 C 107/02

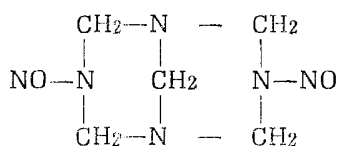
(75)
Autor vynálezu

DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA, ZEMAN SVATOPLUK ing.,
MICHALOVCE, MIKEL MIROSLAV, BISKUPICE, ŠUBERT JIRÍ,
GOTTWALDOV, BUBNÁŠ JURAJ ing., PRIEVIDZA, ZEMANOVÁ EVA ing.,
MICHALOVCE, POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA,
PROCHÁZKA BOHUMIL ing., MICHALOVCE, GAŠKO PAVOL ing.,
STRÁŽSKE, BARŇÁK ŠTEFAN ing., HUMENNÉ

(54) Spôsob výroby modifikovaného nadúvadla

1

Vynález sa týka jednoduchého spôsobu výroby modifikovaného nadúvadla zo skupiny zahrňujúcej 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán vzorca



a azo-dikarbonamid vzorca $\text{NH}_2\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CONH}_2$, pričom podmienky sú volené tak, že vhodná apikácia oligomérov bis(2-hydroxyetyl)-tereftalátu alebo bis(5-hydroxy-3-oxopentyl)-tereftalátu sa v podstatnej miere prejaví na zlepšení užitočných vlastností nadúvadla.

Jednou z negatívnych vlastností termodynamicky nestabilných substancií, bežne aplikovaných v gumárskom a plastikárskom priemysle ako nadúvadla, je ich prašnosť, najčastejšie eliminovaná flegmatizáciou minerálnymi alebo silikónovými olejmi, alebo tiež vodou. Uvedené flegmatizanty, najmä voda, však v niektorých apikáciách nie sú žiadúce, nakoľko môžu nepriaznivo ovplyvniť kvalitu lahčeného výrobku (napríklad výrobkov z tvrdých epoxydových integrovaných pien).

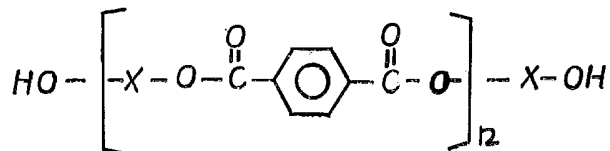
2

V prípade 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (DMPT), jedného z ekonomicky najdostupnejších organických nadúvadél vôbec, je ďalšou negatívnou vlastnosťou vznik neprijemne páchnucich produktov jeho tepelného rozkladu pri lahčení najmä gumárenských výrobkov.

Zapáchajúce organické zlúčeniny dusíka sa pravdepodobne tvoria z metylénimínových fragmentov, ktoré sú prepokladanými intermediátmi termolýzy 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, ich chemickou interakciou vzájomne medzi sebou a/alebo so sírnymi a inými komponentami kaučukovej zmesi. Prídavkom substancií do kaučukovej zmesi, schopných vystupovať ako komponenty v N-Mannichových kondenzáciách, je tvorba páchnucich zlúčenín potlačená; pre dezoráciu v tomto zmysle sú najčastejšie aplikované močovina a jej deriváty, ale tiež zmes močoviny jemnej zrnitosti s etylénglykolom (to je jeden z najrozšírenejších dezodoračných prostriedkov, dodávaných napríklad firmou Bayer). Prítomnosť etylénglykolu, niekedy tiež kyseliny boritej, v dezodoračných zmesiach a súčasne chránená aplikácia kyseliny kyanúrovej ako dezodorantu (japonský pat. č. 73 37 347) nasvedčuje, že vznik zapáchajúcich produktov je možné blokovať i protogénnymi subs-

tanciami, u ktorých sa v teplotnej oblasti termolýzy 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (to je 120 až 160 °C) výraznejšie neprejavuje vyparovanie.

Podľa tohto vynálezu výroba modifikovaného nadúvadla zo skupiny zahrňujúcej 1,5-



v ktorom n znamená 1 až 5 a X je $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ alebo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, v množstve 0,1 až 30 % hmot., s výhodou v množstve 9,8 až 19,0 % hmot. oligomérov na hmotnosť rezultujúceho nadúvadla. Ako modifikátor sa aplikujú surové alebo odglykolované zvyšky z výroby polyesterov kyseliny tereftalovej.

Výhodou tohto vynálezu je ľahká dostupnosť modifikátora; pri aplikácii zvyškov z výroby polyesterov kyseliny tereftalovej pri tom dôjde k zvýšeniu ekonomickej efektívnosti tejto výroby v dôsledku výhodného využitia oligomérov, ktoré sú pre iné spravenie záťažou. Ďalšou výhodou postupu podľa tohto vynálezu je, že v prípade 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu prídavok oligomérov z výroby polyesterov kyseliny tereftalovej figuruje nielen ako flegmatizant a dezodorant, ale zvyšuje aj stabilitu výsledného nadúvadla v kaučukovej zmesi pri jej predspracovaní; tým je daná potenciálna možnosť úspory aktívnej zložky nadúvadla v procese ľahčenia. Prídavok uvedených oligomérov k azo-dikarbonamidu túto substanciu výrazne aktivuje, čím vzniká možnosť jej aplikácie k ľahčeniu tepelne menej stálych makromolekulárnych materiálov — takto upravený azo-dikarbonamid je stabilizne takmer totožný s 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánom.

Nadúvadla s obsahom oligomérov na báze esterov kyseliny tereftalovej pri zapracovaní napríklad do polyvinylchloridových materiálov dávajú extrudát, charakterizovaný hladkým povrchom a rovnomernou porézou štruktúrou; v tomto prípade je možné rovnakého efektu dosiahnuť zapracovaním aktívneho komponentu nadúvadla a oligomérov separátne.

Najvhodnejšia aplikácia oligomérov na báze esterov kyseliny tereftalovej je vo forme ich roztoku a/alebo suspenzie v polyóloch, ako napríklad v etylénglykole, dietylénglykole, glyceríne a podobne; tieto roztoky a/alebo suspenzie môžu byť tekuté, alebo môžu mať konzistenciu vazelíny. K parametrom, ktoré ovplyvňujú potrebné množstvo pridávaných oligomérov patrí kvalita a množstvo ďalších pomocných látok nielen v samotnom nadúvadle, ale aj v zmesiach, ktoré majú byť daným nadúvadlom ľahčené.

Aplikácia v zmysle tohto vynálezu nebola

-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán a azo-dikarbonamid spočíva v tom, že na miešanú vsádzku, obsahujúcu aktívnu zložku, sa pôsobí modifikátorom tvoreným aspoň jedným z oligomérov všeobecného vzorce

v literatúre doposať popísaná a je dokumentovaná nasledujúcimi príkladmi.

Príklad 1

K dispozícii sú zvyšky z výroby polyetylén-tereftalátu, obsahujúce 10 % hmot. voľného etylénglykolu, a charakterizované celkovým obsahom 15,7 % hmot. hydroxylových skupín, 2,5 % hmot. vody a 1,1 % hmot. popoľa. Ďalej boli k dispozícii technický 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán, zrážaný uhličitan vápenatý a dezodoračné činidlo na báze cca 70 %-ného vodného roztoku komplexu metylolmočoviny s močovinou, resp. s metylénbismočovinou (príprava podľa čs. patentového spisu číslo 154 357).

Z uvedených surovín je v homogenizátore pripravená zmes o zložení (% hmot.): 55,2 percenta 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 13,3 % komplexu metylolmočoviny s močovinou, resp. metylénbismočovinou, 10,0 % oligomérov na báze esterov kyseliny tereftalovej, 1,1 % etylénglykolu, 9,6 % uhličitanu vápenatého a 10,8 % vody. Zmes mala cestovitú konzistenciu.

Pomocou izotermicky realizovanej špecifikácie indukčných peród vzbuchu [Tau] pre teplotné rozmedzie 190 až 220 °C sú v nadväznosti vypočítané aktivačné energie vzbuchu [E] a extrapolované hodnoty indukčných peród pre 100 °C [Tau₁₀₀]:

— pre samotné nadúvadlo

$$E = 20,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 144,3 \text{ s}$$

pre nadúvadlo v zmesi s komponentami kaučukovej kompozície

$$E = 61,29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 2625,1 \text{ s}$$

Príklad 2

Zo zvyškov výroby polyetyléntereftátov a 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, kvalitou rovnakých, ako v príklade 1, z gumárenského kaolínu a lignosulfanov sodných je v hnetiči pripravená polosypká zmes, nemeniaca svoju konzisten-

ciu ani po 6 mesiacoch skladovania pri 22 až 26 °C a majúca zloženie (% hmot.): 77,8 percenta 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 9,8 % oligomérov na báze esterov kyseliny tereftálovej, 1,1 % etylénglykolu, 6,6 % kaolínu, 2,4 % vody a 2,3 % lignosulfanov sodných.

Zo špecifikácie stability ako v príklade 1 rezultuje pre toto nadúvadlo:

- pre samotné nadúvadlo

$$E = 37,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 413,1 \text{ s}$$

- pre nadúvadlo v zmesi s komponentami kaučukovej kompozície

$$E = 48,16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 768,7 \text{ s}$$

Príklad 3

Zo zvyškov výroby polyetyléntereftalátov, 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu a uhličitanu vápenatého, kvalitou rovnakých ako v príklade 1, je pripravená polosypká zmes, ktorá si svoju konzistenciu zachováva i po 6 mesačnom skladovaní pri 22 až 26 °C, majúca zloženie (% hmot.): 40 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 38 % uhličitanu vápenatého, 19 % oligomérov na báze esterov kyseliny tereftálovej, 2 % etylénglykolu a 1 % vody.

Zo špecifikácie stability ako v príklade 1 rezultovalo pre túto zmes:

- pre samotné nadúvadlo

$$E = 41,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 734,8 \text{ s}$$

- pre nadúvadlo v zmesi s komponentami kaučukovej kompozície

$$E = 60,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 1783,6 \text{ s}$$

Príklad 4

Zvyšky z výroby polyetyléntereftalátu z príkladu 1 sú rozmiešané v glyceríne v množstve 1,4 hmot. diela zvyškov v 1 hmot. dieli glycerínu. Z tejto zmesi, technického 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu a vodonerozpustného práškoveho močovinoformaldehydového kondenzátu (molárny pomer formaldehydu ku močovine = 0,94 : 1,00) bola pripravená polosypká zmes. Táto zmes nemeň svoju konzistenciu ani po 6 mesačnom skladovaní pri 22 až 26 °C a má zloženie (hmot. %): 40,0 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 29,8 % vodonerozpustného močovinoformaldehydového kondenzátu, 12,0 percent glycerínu, 15,2 % oligomérov na báze esterov kyseliny tereftálovej, 1,6 % etylénglykolu a 1,4 % vody.

Zo špecifikácie stability ako v príklade 1 rezultovalo pre túto zmes:

- pre samotné nadúvadlo

$$E = 35,10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 272,7 \text{ s}$$

- pre nadúvadlo v zmesi s komponentami kaučukovej kompozície

$$E = 50,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 829,4 \text{ s}$$

Príklad 5

Zo zvyškov z výroby polyetyléntereftalátov ako v príklade 1, vodonerozpustného močovinoformaldehydového kondenzátu ako v príklade 4, zrážaného uhličitanu vápenatého, lignosulfanov sodných a technického 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu je pripravená zmes, nemeňacia svoju polosypkú konzistenciu ani po 6 mesiacoch skladovania pri teplote 22 až 26 °C a majúca zloženie (% hmot.): 43,4 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 19,4 % uhličitanu vápenatého, 8,6 % vodonerozpustného močovinoformaldehydového kondenzátu, 16,7 percenta oligomérov na báze esterov kyseliny tereftálovej, 1,8 % etylénglykolu a 10,3 percenta lignosulfanov sodných.

Zo špecifikácie stability ako v príklade 1 rezultovalo pre túto zmes:

- pre samotné nadúvadlo

$$E = 35,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 279,3 \text{ s}$$

- pre nadúvadlo v zmesi s komponentami kaučukovej kompozície

$$E = 38,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 421,9 \text{ s}$$

Príklad 6

Z technického bis[5-hydroxi-3-oxapentyl]-tereftalátu, obsahujúceho 3,2 % hmot. di-etylénglykolu, zo zrážaného uhličitanu vápenatého a technického 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu je pripravená zmes takovým spôsobom, že v roztopenom tereftaláte pri 50 °C je najprv suzpendovaný uhličitan vápenatý a po znížení teploty na 40 °C je malaxérovacím spôsobom vmiešaný 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán. Rezultujúca polosypká zmes tvorí pôsobením tlaku veľmi ľahko výlisky, ktoré sa však ľahko dajú rozotrieť. Zloženie zmesi je (% hmot.): 83,6 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 11,7 % bis[5-hydroxy-3-oxapentyl]-tereftalátu, 0,4 % dietylénglykolu, 3 % uhličitanu vápenatého a 0,3 percenta vody.

Zo špecifikácie stability ako v príklade 1 rezultuje pre túto zmes:

— pre samotné nadúvadlo

$$E = 48,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tau_{100} = 1270,2 \text{ s}$$

— pre nadúvadlo v zmesi s komponentami kaučukovej kompozície:

$$E = 59,61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tau_{100} = 2042,0 \text{ s}$$

Príklad 7

Zo zvyškov z výroby polyetyléntereftálov ako v príklade 1 a technického azodikarbonamidu je pripravená polosypká zmes o zložení (% hmot.): 83,7 % azodikarbonamidu, 14,4 % oligomérov na báze esterov kyseliny tereftálovej, 1,2 % etylénglykolu a 0,7 % vody.

Zo špecifikácie stability ako v príklade 1 rezultovalo pre túto zmes:

— pre samotné nadúvadlo

$$E = 42,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tau_{100} = 1075,8 \text{ s}$$

$$\tau_{250} = 21,9 \text{ s}$$

— pre východzí azodikarbonamid

$$E = 114,94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tau_{100} = 214\,540,0 \text{ s}$$

$$\tau_{250} = 5,2 \text{ s}$$

Tu je patrný výrazný aktivujúci vplyv oligomérov na báze kyseliny tereftálovej na azodikarbonamid.

Príklad 8

Zmes podľa príkladu 4 je aplikovaná na ľahčenie výrobkov na báze polyvinylchloridu (PVC): v hnetišti, vyhrievanom na teplotu 120 až 140 °C, je zmiešaných 13,5 hmot. diela polyvinylchloridu E-PVC 671 (emulzný typ o K-hodnote 67 ± 1), 0,65 hmot. diela mletého vápenca (prírodného uhličitanu vápenatého), 0,26 hmot. diela stearátu olovnatého, 0,13 hmot. diela stearánu Astra a 0,5 hmot. diela zmesi podľa príkladu 4. Potom je rovnomerne pridaným 3,9 hmot. diela dioktylfthalátu, 1,3 hmot. diela dioktyladipátu a 1,5 hmot. diela chlórparafínu, kompozícia je domiešaná pri 130 až 140 °C a potom ochladená na 40 až 60 °C. Spracovanie tejto kompozície je realizované na dvojzávitkovom výtlačnom stroji s hubicou 100 × 2 mm pri teplotách 130 až 175 °C. Rezultujúci extrudát je charakterizovaný hladkým povrchom a rovnomernou poréznu štruktúrou.

Príklad 9

Za použitia nadúvad, pripravených podľa príkladov 1 až 5 je za štandardných podmienok pripravených 5 skúšobných kaučukových zmesí. Ako šiesta, referenčná vzorka je aplikovaná kaučuková zmes s komerčným nadúvadlom Chempor PC-65 (obsahuje 65 % hmot. 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 20,5 % hmot. komplexu metylmočoviny s močovinou, resp. s metylénbismočovinou a 14,5 % hmot. vody). Množstvo nadúvadla, pridané na 100 g kaučukovej zmesi, uvádza tabuľka 1.

Tabuľka 1

Nadúvadlo podľa príkladu	1	2	3	4	5	Chempor PC-65
Množstvo nadúvadla (g)	28,5	18,0	36,0	36,0	36,0	24,0

Pri vmiešavaní do kaučukovej zmesi na laboratórnom dvojválcí sa u nadúvadiel podľa príkladov 3 a 4 pozoruje dobré domiešavanie, u nadúvadla podľa príkladu 1 horšie domiešavanie (mazanie na válce), u nadúvadla príkladu 2 je domiešavanie dobré, ale pri tejto operácii zmes zapácha, nadúvadlo podľa príkladu 5 spôsobuje lepenie zmesi na válec a pri referenčnej vzorke s Chemporom PC-65 je vmiešavanie obtiažné (lepenie na válec).

Pre posúdenie rastových schopností kaučukových zmesí s nadúvadlami podľa príkladov 1 až 5 a referenčným nadúvadlom Chempor PC-65 je z jednotlivých skúšobných zmesí vylisovaná platnička pri teplote

155 °C a lisovacej dobe 12 minút a ďalej skúšobné teleso pri teplote lisovania 155 °C a lisovacej dobe 8 minút. Namerané hodnoty rozmerov platničiek a skúšobného telesa reprezentuje tabuľka 2.

Vyhodnotenie vulkanizačných charakteristik, realizované pomocou Rheometru Monsanto Cone M-100, pri teplote 155 ± 1 °C prezentuje tabuľka 3.

Dezodoračné vlastnosti nadúvadiel podľa príkladov 2, 3 a 4 sú srovnateľné s dezodoračnými vlastnosťami komerčného výrobku Chempor PC-65. Zápach ľahčených výrobkov nadúvadlami podľa príkladov 1 a 5 nie je výraznejší, ako v príklade aplikácie Chemporu PC-65, ale má nádech po amoniaku.

Tabuľka 2

Kaučuková zmes s nadúvadlom
podľa príkladuR o z m e r y (mm)
platničky skúšobného telesa

1	350 × 280	91
2	351 × 282	95
3	354 × 284	93
4	348 × 280	93
5	350 × 283	92
Chempor PC-65	350 × 283	91

Tabuľka 3

Nadúvadlo
podľa
príkladu $M_{\min}$
(Nm) $M_{\max}$
(Nm) t_{bl}
(s) t_{v90}
(s) t_A
(s)

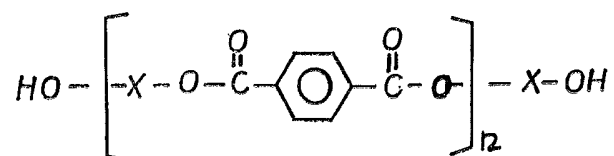
1	5,2	18,0	264	792	192
2	4,9	14,0	402	1032	276
3	6,1	16,0	348	930	216
4	5,6	16,2	276	834	186
5	5,1	16,0	306	828	216
Chempor PC-65	5,0	17,1	294	846	222

Poznámky: $M_{\max}$ je maximálny krútiaci moment $M_{\min}$ je minimálny krútiaci moment t_{bl} je spracovateľská bezpečnosť t_{v90} je doba optimálnej vulkanizácie t_A je doba počiatku uvoľňovania plynov (počiatok rozkladu nadúvadla)

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby modifikovaného nadúvadla zo skupiny zahrňujúcej 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán a azo-dikarbonamid, vyznačujúci sa tým, že

na miešanú vsádzku, obsahujúcu aktívnu zložku, sa pôsobí modifikátorom tvoreným aspoň jedným z oligomérov všeobecného vzorca



v ktorom n znamená 1 až 5 a X je $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ alebo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, v množstve 0,1 až 30 % hmot., s výhodou v množstve 9,8 až 19,0 % hmot. oligomérov na hmotnosť rezultujúceho nadúvadla.

2. Spôsob výroby nadúvadla podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako modifikátor sa aplikujú surové alebo odglykolované zvyšky z výroby polyesterov kyseliny tereftálovej.