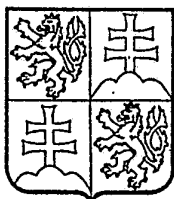


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

273 052

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 J 9/10

(21) PV 3586-88.J

(22) Prihlásené 26 05 88

(40) Zverejnené 12 07 90

(45) Vydané 30 03 92

(75) Autor vynálezu DIMUN MILAN ing.CSc., PRIEVIDZA, ZEMAN SVATOPLUK ing.,
MICHALOVCE, KRIVÁKOVÁ MARTA, KNAPOVÁ JARMILA, STRÁŽSKE,
FEDORÍK RADOVAN ing. CSc., LICHVÁR PETER ing., TREŇČÍN,
MELICHER ROMAN ing., BÁNOVCE NAD BEBRÁVOU, SUROVEC JÁN
ing., NOVÁ DUBNICA, KABÁTOVÁ VIERA ing., TRUCHLIK
ŠTEFAN RNDr., ŽILINA

(54)

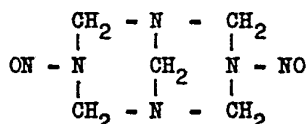
Riadená aktivácia nadúvadiel

(57) Riešenie je zamerané na ovplyvnenie fyzikálno-chemických charakteristík u zmesí obsahujúcich aktívne zložky nadúvadiel na báze 1.5-metano-3.7 dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu alebo azodikarbonamidu. Podstatou je použitie syntetického noseanu, prírodného klinoptilolitu a silikagélu, upravených mletím a/alebo organokremičitými zlúčeninami s hydrolyzovateľnými skupinami.

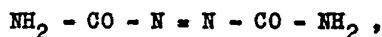
Riešenie je možné využiť pri výrobe nadúvadiel a ľahčených materiálov.

Vynález sa týka použitia upravených plnidiel, zo skupiny syntetického noseanu, prírodného klinoptilolitu a oxidu kremičitého, k riadenej aktivácii nadúvadíel, respektíve účinku uvoľnených splodín v procese formovania výrobku.

Vlastnosti 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu /I/ a azodikarbonamidu /II/ vzorcov:



I.



II.

dovoľujú ich využitie ako nadúvadíel pri výrobe gumárenských a plastikárskych materiálov.

Intermediátmi termolýzy 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu sú metylénimínové fragmenty, ktoré reakciou medzi sebou a/alebo so sírnymi a inými komponentami gumárenskej alebo plastikárskej zmesi vytvárajú splodiny, ktoré pôsobia nepriaznivo na pracovné prostredie a kvalitu výrobkov. Uvedené nedostatky sa odstraňujú prísadami schopnými vystupovať ako komponenty v N-Mannichových kondenzáciach. V tomto zmysle sú najčastejšie aplikované močovina a jej deriváty a tiež zmes močoviny jemnej zrnitosti s etylénglykolom alebo glycerínom /A.A. Berlin, F.A. Šutov: Chimija i technologija gazonapolnených vysokopolimerov. Izdat. Nauka, Moskva 1980; J. Šimoník, J. Balúsek: Plastikařský bulletin, VÚGPT, Gottwaldov, březen - duben, 1977, str. 55/.

Prítomnosť etylénglykolu, niekedy tiež kyseliny boritej, v dezodorovaných zmesiach súčasne chránená aplikácia kyseliny kyanúrovej ako dezodorantu /Jap. pat. č. 73 37347/ nasvedčuje, že vznik nežiadúcich produktov je možné ovplyvniť i protogénnymi substanciami, u ktorých v teplotnej oblasti termolýzy 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu /t.j. 120 - 160 °C/výraznejšie sa prejavuje vyparovanie.

V prípade azodikarbonamidu je známe, že soli ťažkých kovov II. alebo IV. skupiny periodickej sústavy a niektoré soli alkalických kovov znižujú rozkladnú teplotu. Ďalej sa doporučuje oxid zinočnatý, oxid titaničitý, zinočnaté, olovnaté, barnaté alebo kademnaté soli kyseliny 2-etylhexánovej a ďalšie organické kyseliny, respektíve mydlá mastných kyselín, uhličitan dvojsódny a uhličitan olovnatý /V. Brit. pat. č. 1 133 583 a 1 147 983; V.A. Iljasov, A.A. Efimov, T.Ju. Ljapina: Plastičeskije massy, 10, 28, 1974/.

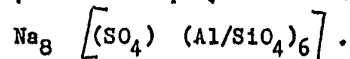
Nedostatkom známeho stavu sú skutočnosti, že pri skladovaní môže dôjsť k rozvrstveniu nadúvacej zmesi, ďalej väčšina používaných aktivátorov je toxická a ich pôsobenie špecifické.

Uvedené nedostatky odstraňuje tento vynález, podľa ktorého sa plnidlá, zo skupiny syntetického noseanu, prírodného klinoptilolitu a silikagélu upravené mletím a/alebo organokřemičitými zlúčeninami s hydrolyzovateľnými skupinami používajú k riadenej aktivácii nadúvadíel na báze 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu alebo azodikarbonamidu, a účinku uvoľňovaných splodín v procese formovania gumárenských alebo plastikárskych výrobkov.

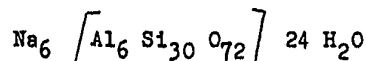
Výhodou tohto vynálezu je ľahká dostupnosť plnidiel, u ktorých po úprave dôjde k zvýšeniu ekonomickej efektívnosti výroby gumárenských a plastikárskych materiálov šetrením drahých pomocných gumárenských a plastikárskych materiálov šetrením drahých pomocných prísad, najmä aktivátorov, plnidiel, nadúvadla a energie.

Upraveným plnidlom sa nastaví požadovaná rozkladná teplota nadúvadla, a priaznivo ovplyvní účinok uvoľnených splodín.

Syntetický nosean patrí do skupiny ulramarínov a je definovaný vzorcom:



Prírodný klinoptilolit patrí do skupiny zeolitov a je obyčajne definovaný vzorcom:



Tufy s dominujúcim klinoptilolitom sú najviac rozšírené a preskúmané. Zásadný vplyv má okrem Si/Al (1,5-6) jeho kationová forma, ktorá determinuje tepelnú stabilitu, schopnosť iónovej výmeny a adsorpčnú schopnosť.

Úpravou plnidiel sa rozumie mletie a/alebo pôsobenie na rozmleté plnidlo organokremičitými zlúčeninami s hydrolyzovateľnými skupinami, najmä amino, epoxy, merkapto, metakryloxy alebo vinylového typu. Množstvo aplikovanej organokremičitej zlúčeniny sa pohybuje v rozmedzí 0,01 až 5 % hmot.

Neočakávaný účinok riešenia je v tom, že definovanou úpravou povrchu plnidla je možné aktivovať, respektíve stabilizovať rozklad nadúvadla a regulovať pôsobenie ďalších pomocných prísad.

Priaznivé množstvo upraveného plnidla sa obyčajne pohybuje do 60 % hmot., a len výnimočne je potrebné pridávať väčšie množstvo.

Použitie upravených plnidiel v zmysle tohto vynálezu nebolo doposiaľ v literatúre popísané a je dokumentované nasledujúcimi príkladami.

Príklad 1

K dispozícii je technický 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán /DNPT/, syntetický nosean, prírodný klinoptilolit a oxid kremičitý. Z týchto surovín sú pripravené zmesi DNPT a upraveného plnidla v hmotnostnom pomere 3 : 2. Tieto zmesi sú špecifikované pomocou aktivačných energií a indukčných períód vzbuchu metodikou tepelného výbuchu podľa H. Henkina a R. Mc Gilla /viď. Ind. Eng. Chem. 1952, 44, No. 06, 1391-5/. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Vzorka	Charakteristiky vzbuchu		
	Aktivačná energia /kJ . mol ⁻¹ /	Tau 150 °C /s/	Tau 190 °C /s/
DNPT /referenčná/	57,8	193,4	46,7
Nosean /mletý pod 60 µm/	41,5	116,7	42,1
Nosean /mletý pod 160 µm/	44,5	128,7	43,2

Pokračovanie tabuľky 1

Nosean /mletý a upravený 1 % etylsilikátu/	52,1	175,6	48,8
Klinoptilolit /mletý a upravený 1 % etylsilikátu/	45,2	151,4	49,9
gél SiO ₂ /upravený 0,05 % γ -aminopropyltriethoxysilánu /	44,9	60,4	20,0
Gél SiO ₂ /upravený 5 % γ -aminopropyltriethoxysilánu /	36,7	141,5	57,8

Príklad 2

K dispozícii je technický azodikarbonamid /ADC/ a oxid kremičitý upravený γ -aminopropyltriethoxysilánom. Z týchto surovín sú pripravené zmesi a špecifikované ako v príklade 1. Výsledky reprezentuje tabuľka 2.

Tabuľka 2

v z o r k a	Charakteristiky vzbuchu		
	Aktivačná energia /kJ . mol ⁻¹ /	Tau 150 °C /s/	Tau 190 °C /s/
ADC /referenčná/	53,6	287,7	77,1
Gél SiO ₂ upravený γ -amino- propyltriethoxysilánom 0,05 %	28,3	53,1	26,5
1 %	40,3	118,2	43,9
5 %	39,4	158,1	60,1

Príklad 3

Pripraví sa zmes pozostávajúca z 50 dsk chloroprénového kaučuku (typ W), 50 dsk styrénbutadiénového kaučuku (SBR-1500), 27 dsk sírou predsieťovaného rastlinného oleja, 5 dsk oxidu zinočnatého, 2,5 dsk oxidu horečnatého, 1,5 dsk kyseliny steárovej, 3,0 dsk parafínu, 1,5 dsk fenyl- β -naftylamínu, 27 dsk sadzí (N-539), 40 dsk Noseanu (mletý pod 60 μ m a upravený 1 % tetraethoxysilánu, 20 dsk uhličitanu vápenatého, 34 dsk aromatického oleja, 2 dsk síry, 2,2-dibenzthiazyl disulfidu, 1,0 dsk 2-merkaptimidazolinu, 0,3 dsk 2-merkaptobenzthiazolu, 0,6 dsk tetrametyltiurám disulfidu, 6,7 dsk 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu a 3,0 dsk oxidu vápenatého.

Poznámka: dsk - množstvo v dílech hmotnostných vzťahnuté na 100 hmot. dielov kaučuku

Vynález je možné využiť pri výrobe nadúvadiel, respektíve výrobe gumárenských a plastikárskych materiálov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Použitie plnidiel, zo skupiny syntetického noseanu, prírodného klinoptilolitu a silikagélu upravených mletím a/alebo organokremičitými zlúčeninami s hydrolyzovateľnými skupinami, k riadenej aktivácii nadúvadiel na báze 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetrasazacyklooktánu alebo azodikarbónamidu.